collana **SCHAUM**
teoria e problemi

TERMODINAMICA

M.M. ABBOTT, H.C. VAN NESS

225 problemi risolti

collana **SCHAUM**
teoria e problemi

TERMODINAMICA

M.M. ABBOTT, H.C. VAN NESS

ETAS LIBRI

Titolo originale: Thermodynamics
Editore originale: McGraw-Hill Book Company, New York
Traduzione dall'inglese di Anna Maria Massardo

ISBN 88-453-0012-9

Prima edizione italiana: marzo 1975

5 6 7 8 9 0

Indice

Prefazione

Questo testo presenta i principi fondamentali della termodinamica classica ed illustra, mediante numerosi esempi svolti e problemi, molte delle loro applicazioni nel campo della scienza e dell'ingegneria.

I capitoli da 1 a 5 costituiscono la parte fondamentale del testo e sono adatti per studenti di tutti i settori della scienza e della tecnologia. I primi due capitoli trattano dei principi base e presentano i due principi fondamentali della termodinamica. Il capitolo 3 sviluppa la formulazione matematica della termodinamica, che viene inserita a questo punto per potere ad essa fare riferimento nel seguito. I capitoli 4 e 5 trattano del comportamento dei sistemi PVT.

I restanti capitoli sono un po' più specializzati, ed in particolare i capitoli 6 ed 8 sono dedicati alla trattazione dei sistemi aperti, di particolare interesse per gli ingegneri. Il capitolo 7 costituisce un'introduzione alla termodinamica chimica e dovrebbe risultare particolarmente utile ai chimici, agli ingegneri chimici, ai biologi ed agli ingegneri dei materiali.

Desideriamo ringraziare per il loro contributo di alcuni esempi e problemi i professori J.W. Bursik ed H.E. Cyphers del Rensselaer Polytechnic Institute e desideriamo esprimere il nostro particolare apprezzamento per l'illuminata assistenza editoriale del Sig. D. Beckwith, il cui impegno ha materialmente elevato la qualità di questo testo.

Michael M. Abbott
Hendrick C. Van Ness

Rensselaer Polytechnic Institute
Aprile 1972

Presentazione dell'edizione italiana

In armonia con le evidenti intenzioni degli Autori, si è conservato anche nell'edizione italiana l'impiego di diversi sistemi di unità di misura nello svolgimento degli esempi numerici e degli esercizi.

Anche se sembra fortemente auspicabile per il prossimo futuro l'utilizzazione *esclusiva* del Sistema Internazionale di unità (SI), attualmente è ancora opportuno che il lettore acquisti una certa abitudine alla conversione da un sistema di unità di misura all'altro, dato che la grande maggioranza dei testi in circolazione, specialmente di termodinamica, fa ampio uso di unità pratiche e di unità del sistema inglese.

In particolare, quasi tutte le raccolte di dati termodinamici, di origine anglosassone, non sono state ancora convertite nel sistema SI.

Gennaio 1975

CAPITOLO 1

Concetti fondamentali e primi principi

1.1 CONCETTI FONDAMENTALI

Energia.

La termodinamica studia l'energia e le sue trasformazioni. Le leggi della termodinamica sono delle restrizioni di carattere generale che la natura impone a tali trasformazioni. Queste leggi non possono essere ricavate da altre proposizioni più generali: esse sono degli enunciati *primitivi*. Inoltre, l'espressione di queste leggi richiede l'uso di parole che sono esse stesse *primitive*, in quanto esse non hanno una definizione precisa né sinonimi. Una parola di questo tipo è appunto quella di *energia*, che è stata usata come primo sottotitolo di questo paragrafo. L'energia è un'astrazione matematica, che non ha significato se non nella sua relazione funzionale con altre variabili o coordinate a cui si può dare un'interpretazione fisica e che possono venire misurate. Per esempio, l'energia cinetica di una data massa di materia è funzione della sua velocità e non ha nessuna altra realtà.

Il primo principio della termodinamica è semplicemente un enunciato formale che afferma che l'energia si conserva. In questo modo esso rappresenta un enunciato primitivo che riguarda un concetto primitivo. Inoltre, l'energia ed il primo principio sono interconnessi: il primo principio dipende dal concetto di energia, ma è altrettanto vero che l'energia è una funzione termodinamica *essenziale* proprio in quanto essa consente la formulazione del primo principio.

Sistema ed esterno.

Qualsiasi applicazione del primo principio ad una porzione discreta dell'universo richiede la definizione di un *sistema* e del suo *esterno*. Un sistema può essere qualsiasi oggetto, qualsiasi quantità di materia, qualsiasi regione dello spazio, ecc., scelti per il nostro studio ed isolati (mentalmente) da tutto il resto, che diventa dunque l'esterno al sistema. I sistemi che interessano la termodinamica sono finiti e vengono trattati dal punto di vista *macroscopico* anziché *microscopico*. Cioè non si tiene nessun conto della struttura dettagliata della materia e vengono considerate come coordinate termodinamiche soltanto le caratteristiche globali del sistema, come la temperatura e la pressione. Il prendere in considerazione queste grandezze è vantaggioso, poiché esse sono in relazione diretta con le nostre percezioni sensoriali e sono misurabili.

L'involucro immaginario che racchiude un sistema e lo separa dal suo esterno è chiamato il *contorno* del sistema e gli si possono idealmente attribuire delle speciali proprietà che servano: (a) ad *isolare* il sistema dal suo esterno, ovvero (b) a realizzare una *interazione* di qualche tipo specifico fra il sistema e l'esterno. Un sistema *isolato* non può scambiare né materia né energia col suo esterno. Se invece il sistema non è isolato, il suo contorno può permettere che materia o energia, ovvero entrambe, vengano scambiate con l'esterno. Se è permesso lo scambio di materia, il sistema è detto *aperto*; se soltanto l'energia, ma non la materia, può venire scambiata, il sistema è *chiuso* (ma non isolato) e la sua massa è costante. Lo scambio di energia può avvenire in due modi, come *calore* e come *lavoro*.

L'energia potenziale e l'energia cinetica vengono prese in considerazione sia nella meccanica sia nella termodinamica. Queste forme di energia corrispondono alla posizione ed al moto di un sistema nel suo insieme e vengono considerate come l'energia *esterna* del sistema. Caratteristica della termodinamica è l'energia *interna* alla materia, cioè l'energia associata allo stato interno di un sistema, che viene appunto chiamata *energia interna*. Quando un numero sufficiente di coordinate termodinamiche, come la temperatura e la pressione, viene specificato, lo stato interno di un sistema risulta determinato e la sua energia interna è fissata.

Stato.

Un sistema isolato non è influenzato dall'esterno. Tuttavia entro il sistema possono avvenire delle trasformazioni che possono essere rilevate con dispositivi di misura quali i termometri e i misuratori di pressione (manometri). Comunque, si può osservare che tali trasformazioni cessano dopo un certo periodo di tempo: si dice allora che il sistema ha raggiunto una condizione di *equilibrio interno*, nel senso che non vi è nessuna ulteriore tendenza alla trasformazione.

Per un sistema chiuso che può scambiare energia col suo esterno, può anche venire raggiunta una condizione statica finale tale che il sistema non soltanto risulti in equilibrio internamente, ma anche in *equilibrio esterno* con ciò che lo circonda.

Uno *stato di equilibrio* rappresenta una condizione particolarmente semplice di un sistema ed è suscettibile di una precisa descrizione matematica, poiché in tale stato il sistema presenta un insieme di proprietà di facile identificazione e riproducibilità. Invero, la parola *stato* rappresenta la totalità delle proprietà macroscopiche associate al sistema. Certe proprietà vengono direttamente rilevate con gli strumenti, quali i termometri ed i misuratori di pressione. L'esistenza di altre proprietà, come l'energia interna, viene riconosciuta invece solo per via indiretta. Il numero delle proprietà a cui può venire arbitrariamente assegnato un dato valore al fine di fissare lo stato di un sistema (cioè per fissare *tutte* le proprietà del sistema) dipende dalla natura del sistema. Questo numero è generalmente piccolo e corrisponde al numero delle proprietà che possono venire scelte come variabili indipendenti per un particolare sistema. Queste proprietà rappresentano poi un gruppo di coordinate termodinamiche per il sistema.

Fino a che un sistema presenta un insieme di proprietà identificabili, esso ha uno stato termodinamico, sia o no il sistema in equilibrio. Inoltre, le leggi della termodinamica hanno una validità generale e la loro applicazione non è limitata agli stati di equilibrio.

L'importanza degli stati di equilibrio in termodinamica deriva dal fatto che un sistema in equilibrio presenta un insieme di proprietà *fissate* che sono indipendenti dal tempo e che possono quindi venire misurate con precisione. Inoltre, tali stati si possono facilmente riprodurre di volta in volta e da un luogo all'altro.

Trasformazione.

Quando un sistema chiuso viene rimosso dall'equilibrio, esso subisce una *trasformazione*, durante la quale le sue proprietà variano fino al raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio. Durante tale trasformazione, si può far sì che il sistema interagisca col suo esterno così da scambiare calore e lavoro in una maniera che provochi, nel sistema stesso o nell'esterno, modificazioni considerate desiderabili per una ragione o per l'altra. Qualora interessino, di tale trasformazione, soltanto le quantità totali di calore e di lavoro scambiate, bisogna considerare soltanto le proprietà degli stati finali di equilibrio.

Dimensioni ed unità.

I concetti fondamentali e primitivi che stanno alla base di tutte le misure fisiche e di tutte le proprietà sono il tempo θ, la lunghezza l, la massa m, la temperatura assoluta T e la corrente i. Per queste *dimensioni* primarie si devono stabilire scale arbitrarie di misura, ciascuna divisa in *unità* specifiche. Le unità base accettate a livello internazionale per le cinque quantità sono il secondo (s), il metro (m), il chilogrammo (kg), il kelvin (K) e l'ampere (A). Ciascuna di queste unità ha una definizione precisa secondo un accordo internazionale. Esse costituiscono la base per l'SI (Système International), ovvero il Sistema Internazionale di unità.

La scala Kelvin delle temperature assolute è collegata alla più comune scala Celsius, che assume 0 (°C) come punto di congelamento dell'acqua e 100 (°C) come punto di ebollizione normale:

$$T(\mathrm{K}) = t(°\mathrm{C}) + 273{,}15$$

[Per molti calcoli, la relazione approssimata $T(\mathrm{K}) = t(°\mathrm{C}) + 273$ è del tutto adeguata]. Quando $T = 0(\mathrm{K})$, $t = -273{,}15(°\mathrm{C})$; quindi la temperatura dello zero assoluto è $273{,}15(°\mathrm{C})$ al di sotto del punto di congelamento dell'acqua. In termodinamica è spesso necessario l'impiego delle temperature assolute.

La massa di un sistema è spesso assegnata dando il numero di *moli* che essa contiene. Una mole è la massa di una specie chimica uguale numericamente al suo peso molecolare. Così una chilogrammo-mole di ossigeno (O_2) contiene 32 chilogrammi. Inoltre, il numero di molecole contenute in una chilogrammo-mole, è lo stesso per tutte le sostanze. Ciò è vero anche per una grammo-mole, e in questo caso il numero di molecole è il numero di Avogadro, eguale a $6{,}0225 \times 10^{23}$ molecole.

Le proprietà molari sono di uso molto frequente. Così il volume molare è il volume occupato da una mole di sostanza e la sua densità molare è l'inverso del volume molare.

Un certo numero di quantità secondarie, che hanno unità derivate, sono particolarmente importanti nella termodinamica. Esempi sono la forza, la pressione e la densità. La forza è determinata attraverso la seconda legge del moto di Newton, $F = ma$, ed ha come unità base $(\mathrm{kg})(\mathrm{m})/(\mathrm{s})^2$. L'unità SI per questo gruppo composto è il newton (N). La pressione è definita come una forza per unità di superficie, $(\mathrm{N})/(\mathrm{m})^2$, e la densità è una massa per unità di volume, $(\mathrm{kg})/(\mathrm{m})^3$.

Il sistema di unità inglese degli ingegneri assume ancora il secondo come unità base di tempo e l'ampere come unità di corrente. Tuttavia, la temperatura assoluta è misurata in rankine, essendo $T(\mathrm{R}) = 1{,}8 \times T(\mathrm{K})$. Le temperature Fahrenheit sono date da:

$$t(°\mathrm{F}) = T(\mathrm{R}) - 459{,}67$$

[Per molte applicazioni, l'approssimazione $t(°\mathrm{F}) = T(\mathrm{R}) - 460$ è senz'altro accettabile.] Il piede (ft) è l'unità usuale di lunghezza e la libbra-massa ($\mathrm{lb_m}$) è l'unità di massa. L'unità molare è la libbra-mole.

L'unità di forza, la libbra-forza ($\mathrm{lb_f}$), è definita senza fare riferimento alla seconda legge di Newton, con la conseguenza che questa legge deve essere scritta in modo da includere una costante di proporzionalità dimensionale:

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

dove $1/g_c$ è appunto tale costante. Nel sistema inglese degli ingegneri:

$$g_c = 32{,}1740 \frac{(\mathrm{lb_m})(\mathrm{ft})}{(\mathrm{lb_f})(\mathrm{s})^2}$$

L'unità di densità è $(\mathrm{lb_m})/(\mathrm{ft})^3$, e l'unità di pressione è $(\mathrm{lb_f})/(\mathrm{ft})^2$ oppure $(\mathrm{lb_f})/(\mathrm{in})^2$, questa ultima indicata spesso come (psi). Poiché i manometri misurano talvolta una pressione relativa alla pressione atmosferica, il termine *pressione assoluta* viene spesso usato per distinguere la pressione termodinamica dalla *pressione manometrica*. Si hanno così le abbreviazioni (psia) e (psig).

Le relazioni fra le unità di uso comune sono date nell'Appendice 1.

Nei problemi di questo libro sono state usate in alcuni casi le unità degli ingegneri ed in altri le unità SI. Quando si lavora con le unità SI, la costante di proporzionalità $1/g_c$ nella legge di Newton è unitaria e

$$g_c = 1 \frac{(\mathrm{kg})(\mathrm{m})}{(\mathrm{N})(\mathrm{s})^2}$$

Nel seguito la costante g_c verrà messa in gioco in tutte le equazioni che derivano dalla legge di

Newton. In tal modo risulterà possibile usare un qualsiasi gruppo autoconsistente di unità, con la sola condizione che venga impiegato l'appropriato valore di g_c per il sistema considerato.

Esempio 1.1. L'accelerazione di gravità sulla superficie di Marte è $3{,}74(\mathrm{m})/(\mathrm{s})^2$ ovvero $12{,}27(\mathrm{ft})/(\mathrm{s})^2$. La *massa* di un uomo, determinata sulla Terra, è 168 $(\mathrm{lb_m})$. Il suo *peso* su Marte è la *forza* esercitata su di lui dalla gravità marziana ed è data da

$$F = \frac{ma}{g_c} = \frac{mg_{\mathrm{Mar}}}{g_c} = \frac{168(\mathrm{lb_m}) \times 12{,}27(\mathrm{ft})/(\mathrm{s})^2}{32{,}174(\mathrm{lb_m})(\mathrm{ft})/(\mathrm{lb_f})(\mathrm{s})^2} = 64{,}1(\mathrm{lb_f}) \quad \text{o} \quad 285(\mathrm{N})$$

In altro modo, la massa dell'uomo è 76,2(kg), e quindi

$$F = \frac{mg_{\mathrm{Mar}}}{g_c} = \frac{76{,}2(\mathrm{kg}) \times 3{,}74(\mathrm{m})/(\mathrm{s})^2}{1(\mathrm{kg})(\mathrm{m})/(\mathrm{N})(\mathrm{s})^2} = 285(\mathrm{N})$$

Si noti che la massa dell'uomo su Marte è ancora 168 $(\mathrm{lb_m})$ ovvero 76, 2 (kg).

Sistemi PVT.

Il più semplice sistema termodinamico consiste di una massa fissata di un fluido isotropo non interessato da reazioni chimiche e non influenzato da campi esterni. Sistemi di questo tipo vengono descritti mediante le tre coordinate misurabili: pressione P, volume V e temperatura T. In effetti essi possono venire caratterizzati come sistemi PVT. Tuttavia l'esperienza mostra che queste tre coordinate non sono tutte indipendenti, nel senso che se si fissano due qualsiasi di esse la terza risulta determinata. Deve esistere dunque una *equazione di stato* che collega fra loro queste tre coordinate negli stati di equilibrio. Tale equazione può essere espressa nella forma funzionale seguente

$$f(P, V, T) = 0$$

Quando si conosce una specifica equazione in grado di descrivere il sistema PVT considerato, è sempre possibile esprimere una delle coordinate per mezzo delle altre due: per es., $V = V(P, T)$.

Il più semplice esempio di un'equazione di stato è quella di un gas ideale:

$$PV = RT$$

dove V è il volume molare, R è la *costante universale dei gas* e T è la temperatura assoluta. Poiché R deve avere le unità di PV/T, le unità di R possono essere evidentemente: (pressione) × (volume molare)/(temperatura). Per esempio, un valore comune nel sistema degli ingegneri è

$$R = 10{,}73(\mathrm{psi})(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb\ mole})(\mathrm{R})$$

Altri valori di R sono elencati nell'Appendice 2.

1.2 LAVORO MECCANICO

Il lavoro nella termodinamica rappresenta sempre uno scambio di energia fra un sistema ed il suo esterno. Si ha lavoro meccanico quando una forza che agisce sul sistema si sposta per una certa distanza nello spazio. Come nella meccanica, questo lavoro è definito dall'integrale

$$W = \int F\,dl$$

dove F è la componente della forza agente nella direzione dello spostamento dl. In forma differenziale questa equazione si scrive:

$$\delta W = F\,dl \tag{1.1}$$

dove δW rappresenta una quantità di lavoro infinitesima.

Non è necessario che la forza F provochi effettivamente lo spostamento dl, ma essa deve essere una forza esterna. Verrà adottata l'usuale convenzione sui segni secondo cui il valore di δW è *negativo* quando il lavoro viene fatto *sul* sistema ed è *positivo* quando il lavoro è fatto *dal* sistema.

In termodinamica si ha a che fare spesso con un lavoro fatto da una forza distribuita su un'area, cioè da una pressione P che agisce attraverso un volume, come nel caso della pressione di un fluido esercitata su un pistone. In questo caso, la (*1.1*) può venire espressa nella forma più conveniente

$$\delta W = P\,dV \tag{1.2}$$

dove P è una pressione esterna esercitata sul sistema.

L'unità di lavoro, e quindi l'unità di energia, risulta dal prodotto di forza e distanza, ovvero di pressione e volume. L'unità di lavoro e di energia nel sistema internazionale è quindi il newton × metro, che è chiamato joule (J). Questa è la sola unità di energia, di qualsiasi specie, riconosciuta a livello internazionale. Tuttavia la caloria è ancora di uso molto comune. La potenza è la velocità con cui si fa lavoro e l'unità SI è il watt (W), che è definito come il lavoro fatto alla velocità di 1(J)/(s).

Nel sistema inglese degli ingegneri, l'unità di lavoro e di energia è spesso il piede × libbra-forza. Un'altra unità comune è la Btu (British termal unit). Come unità di potenza vengono usati comunemente il chilowatt ed il cavallo-vapore. I fattori di conversione sono elencati nell'Appendice 1.

Esempio 1.2. Un gas è racchiuso inizialmente in un volume V_i entro un cilindro orizzontale da un pistone senza attrito mantenuto in una data posizione da un opportuno sistema di fissaggio. Quando il pistone viene sbloccato, esso risulta spinto verso l'esterno dalla pressione interna del gas che agisce sulla faccia interna del pistone. Una pressione esterna costante P agisce sulla faccia esterna del pistone e si oppone al suo movimento. Si vuole calcolare il lavoro del sistema formato dal pistone, dal cilindro e dal gas, supponendo che il gas si espanda fino ad occupare un volume finale V_f in cui il pistone è in una posizione di equilibrio tale che la pressione del gas eguagli la pressione esterna P.

Dalla (*1.2*) si ha, per una pressione esterna P costante:

$$W = P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

Se $P = 20(\mathrm{psi})$ e $V_f - V_i = 0{,}5(\mathrm{ft})^3$

$$W = 20(\mathrm{lb_f})/(\mathrm{in})^2 \times 144(\mathrm{in})^2/(\mathrm{ft})^2 \times 0{,}5(\mathrm{ft})^3 = 1440(\mathrm{ft\text{-}lb_f})$$

ovvero

$$W = \frac{1440(\mathrm{ft\text{-}lb_f})}{778(\mathrm{ft\text{-}lb_f})/(\mathrm{Btu})} = 1{,}85(\mathrm{Btu})$$

oppure ancora

$$W = 1{,}85(\mathrm{Btu}) \times 1055(\mathrm{J})/(\mathrm{Btu}) = 1950(\mathrm{J})$$

Si noti che non si è fatto nessun uso della pressione del gas nel cilindro. Anche se la pressione iniziale del gas fosse stata assegnata come dato del problema, non si sarebbe comunque potuta usare, dato che si devono mettere in gioco le forze esterne al sistema. Se si fosse considerato come sistema termodinamico soltanto il gas, per il calcolo del lavoro sarebbe stata necessaria la pressione esercitata sul gas dalla faccia interna del pistone e si sarebbe dovuta conoscere questa pressione come funzione del volume V.

1.3 ALTRE FORME DI LAVORO TERMODINAMICO

Nel paragrafo precedente, si è considerato il lavoro per sistemi descritti dalle coordinate pressione, volume e temperatura, sistemi chiamati PVT. Del pari importanti sono altri tipi differenti di sistemi, descritti da altre coordinate e soggetti a lavoro fatto da forze diverse dalla pressione. Si ha così il lavoro elettrico, il lavoro di magnetizzazione, il lavoro per cambiamento della area superficiale, ecc. Il lavoro totale fatto su un sistema può essere espresso nella forma:

$$\delta W = \sum_i Y_i\,dX_i$$

dove Y_i rappresenta una forza generalizzata e dX_i indica uno spostamento generalizzato. La somma consente la sovrapposizione di differenti forme di lavoro.

Una delle maggiori difficoltà che si incontrano nell'applicazione della termodinamica a nuovi tipi di sistemi consiste nell'appropriata identificazione delle forze e degli spostamenti. In generale ciò può essere fatto solo per via sperimentale. La termodinamica non fornisce nessun criterio *a priori* per l'identificazione delle Y_i e delle X_i. Tuttavia, come sarà illustrato nel seguente esempio, il lavoro di tipo *meccanico* può essere trattato senza grande difficoltà ricorrendo alla (*1.1*).

Esempio 1.3. Si consideri la deformazione di una barra di lunghezza l sottoposta ad un carico di trazione assiale F. All'applicazione della forza F, la barra si allunga e, per la (*1.1*), si ha

$$\delta W = -F\,dl$$

Il segno meno è richiesto dalla convenzione sopra adottata secondo cui è negativo il lavoro fatto *sul* sistema. (Sia la forza F che lo spostamento dl sono considerati positivi. Per un carico di compressione, sia F che dl sarebbero negativi ed il segno meno sarebbe ancora necessario.) Si noti che anche il volume della barra può variare e che del lavoro può venire fatto dalla pressione idrostatica esercitata dall'atmosfera esterna. Tuttavia, sia la variazione di volume sia la pressione sono piccole ed il lavoro ad esse associato può essere considerato trascurabile. Qualora lo si desideri, esso potrebbe comunque venire incluso.

E' consuetudine esprimere la forza che agisce su una barra mediante lo sforzo, cioè la forza per unità di superficie che agisce entro il materiale deformato:

$$\text{sforzo} = \sigma = \frac{F}{A}$$

dove A è l'area della sezione trasversale della barra. Corrispondentemente, gli allungamenti vengono riferiti ad una lunghezza caratteristica. Così la *deformazione naturale* ϵ è collegata ad l dalla

$$d\epsilon = \frac{dl}{l}$$

Il lavoro può allora essere scritto in termini di sforzi e di deformazioni nella forma:

$$\delta W = -\sigma A l\,d\epsilon$$

Poiché Al è il volume della barra:

$$\delta W = -V\sigma\,d\epsilon$$

Per una trasformazione finita:

$$W = -\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} V\sigma\,d\epsilon$$

ed è necessaria una relazione fra σ ed ϵ (come, ad es., la legge di Hooke) per valutare l'integrale. In molte applicazioni V è pressoché costante e si può portare fuori dal segno di integrale.

1.4 CALORE

Il *calore*, al pari del lavoro, è considerato in termodinamica come energia in transito attraverso il confine che separa un sistema dal suo esterno. Tuttavia, ed in ciò sta la differenza fondamentale dal lavoro, il trasferimento del calore risulta da una differenza di temperatura fra sistema ed esterno ed il semplice contatto è il solo requisito perché il calore sia trasferito per conduzione. Il calore non deve essere considerato come se fosse imagazzinato in un sistema. Quando dell'energia sotto forma di calore viene fornita ad un sistema, essa viene immagazzinata come energia cinetica e come energia potenziale delle particelle microscopiche che costituiscono il sistema. Le unità per il calore sono quelle del lavoro e dell'energia.

La convenzione sul segno usata per una quantità di calore Q è opposta a quella usata per il lavoro. Il calore *fornito* ad un sistema è dato da un numero *positivo*, mentre il calore *sottratto* da un sistema è dato da un numero *negativo*.

1.5 REVERSIBILITA'

Dato che è il sistema, e non il suo esterno, che interessa principalmente in qualsiasi applicazione della termodinamica, è essenziale che le equazioni della termodinamica vengano espresse in termini di proprietà del sistema. La difficoltà di far ciò è messa in evidenza dalla discussione del lavoro meccanico condotta nel paragrafo 1.2. Così, l'espressione per il lavoro nella forma della (*1.2*), $\delta W = P\,dV$, richiede in generale che P sia la pressione esterna al sistema. Ciò è stato ulteriormente illustrato dall'esempio 1.2.

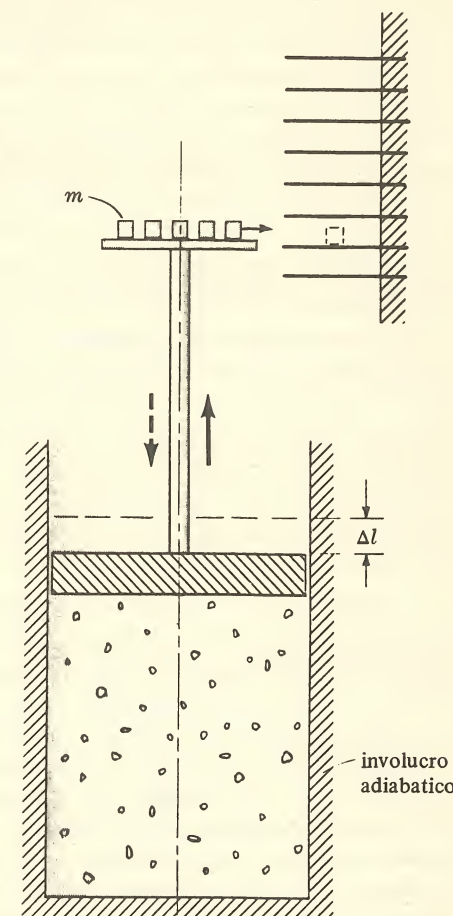
Vi è tuttavia un tipo speciale di trasformazione per la quale *è* sempre possibile basare i calcoli sulle proprietà del sistema. Questo tipo di trasformazione è chiamato *reversibile* e gioca un ruolo fondamentale nella formulazione della termodinamica. Una trasformazione si dice reversibile *se il senso in cui evolve può venire invertito in qualsiasi momento mediante una variazione infinitesima delle condizioni esterne.* Ciò che questa definizione implica, si può spiegare nella maniera più semplice attraverso esempi specifici.

Discussione di una trasformazione adiabatica.

La fig. 1-1 rappresenta un dispositivo a cilindro e pistone che può essere azionato in modo da realizzare la compressione o l'espansione del gas racchiuso nel cilindro. Supponiamo che il pistone e il cilindro siano dei perfetti isolanti termici, di modo che non possa venire scambiato calore fra il dispositivo cilindro-pistone (il sistema) e l'esterno. Qualsiasi trasformazione condotta in assenza di una tale trasmissione di calore si dice *adiabatica* e la scritta *involucro adiabatico* posta sulla fig. 1-1 sta ad indicare che non vi può essere trasferimento di calore. Vengono così qui considerate le trasformazioni provocate dalle sole forze meccaniche.

Fig. 1-1

Come si può vedere dalla figura, il pistone è inizialmente mantenuto in una data posizione da una serie di piccoli pesi, ciascuno di massa m, che possono venire tolti nel modo indicato. Nel caso di un'apparecchiatura reale, la rimozione di un singolo piccolo peso può provocare oppure no l'innalzamento del pistone. Ciò dipende dall'attrito statico fra il pistone ed il cilindro. E' possibile che il pistone rimanga bloccato. In tal caso è presumibile che la rimozione di un numero opportuno di piccoli pesi possa far sì che il pistone si svincoli e si innalzi per una certa distanza Δl, portando con sé i restanti pesi ed effettuando così lavoro utile sull'esterno in virtù dell'innalzamento di pesi contro la forza di gravità. Durante questo processo, il pistone inizialmente accelera e alla fine rallenta fino a raggiungere una posizione finale. Fra l'inizio e la fine della trasformazione, il pistone può oscillare su e giù con movimento gradatamente smorzato dall'attrito fra pistone e cilindro e dall'*attrito interno* dovuto alla natura viscosa del gas stesso. Questi sono *effetti dissipativi* che impediscono al pistone di raggiungere un'altezza finale uguale a quella che esso potrebbe raggiungere in loro assenza, riducendo corrispondentemente il lavoro ottenuto dalla trasformazione. Evidentemente un simile processo è *irreversibile*: una variazione *infinitesima* delle condizioni esterne ben difficilmente è in grado di invertire la direzione del moto di un pistone che si sposta ad una velocità finita. Tutti i processi reali di pratico interesse procedono a velocità finite e sono accompagnati da effetti dissipativi, e sono quindi tutti irreversibili.

Si possono tuttavia *immaginare* processi privi di effetti dissipativi. Con riferimento all'esempio della fig. 1-1, si deve per prima cosa supporre il pistone privo di attrito. Se non vi è attrito, lo stato iniziale del sistema è uno stato di equilibrio quando il pistone si trova in una posizione tale per cui la forza diretta verso il basso dovuta ai pesi è esattamente bilanciata dalla pressione verso l'alto esercitata dal gas. In tal caso, la pressione interna è uguale alla forza di gravità che agisce sul pistone e su tutto ciò che esso sostiene divisa per l'area della sua sezione trasversale. Non vi è così nessuna distinzione fra una pressione interna ed una pressione esterna. La rimozione di un singolo peso da un sistema così perfettamente bilanciato provocherà certamente l'innalzamento

del pistone, che sarà però ancora soggetto ad un'accelerazione fino a raggiungere una velocità finita e che sicuramente presenterà una serie di oscillazioni prima di riassestarsi in una nuova posizione di equilibrio, come risultato dell'effetto smorzante della viscosità del gas. Questo processo è ancora irreversibile, poiché il pistone raggiunge velocità finite e non sono affatto eliminati gli effetti dissipativi. Il solo modo che si può immaginare per eliminare questi effetti è di supporre che il pistone si muova per gradini infinitesimi. Cioè, immaginiamo che i pesi siano estremamente piccoli (una buona approssimazione può essere rappresentata da granelli di sabbia fine), in modo che, togliendo una massa *dm* dal pistone, questo si innalzi di un tratto *dl*. La rimozione di una massa tanto piccola dal pistone provoca ancora una perturbazione del sistema, ma soltanto in forma infinitesima, il pistone difficilmente subisce un'accelerazione, e si ha soltanto la debolissima oscillazione del pistone nel raggiungimento di una nuova posizione di equilibrio posta soltanto un pelo al di sopra del suo livello iniziale. Continuando a togliere pesi infinitesimi l'uno dopo l'altro, si ha che il gas espande molto lentamente, ma se si aspetta un tempo sufficiente, si può assistere ad una trasformazione che provoca una variazione finita nello stato del sistema e che consiste nella raccolta graduale di pesi infinitesimi ad altezze via via più elevate.

Questo processo immaginario è unico ed è reversibile, poiché ad uno stadio qualsiasi il suo senso *può* venire invertito semplicemente prelevando un peso infinitesimo da un punto qualsiasi esterno al sistema e ponendolo sul pistone. (Ciò provoca una modificazione infinitesima nelle condizioni esterne.) Si può poi far procedere la trasformazione all'inverso attraverso tutti gli stadi del processo iniziale, semplicemente ripristinando sul pistone i pesi infinitesimi nell'ordine esattamente inverso rispetto a quello seguito nella rimozione precedente. Alla fine, lo stato iniziale del sistema viene ripristinato al pari dello stato iniziale dell'esterno al sistema, ad eccezione della posizione del peso infinitesimo usato per iniziare la trasformazione inversa.

E' appunto questo peso infinitesimo usato per invertire il processo che impedisce una completa restaurazione dell'esterno al sistema. Si deve ricordare che il *primo* peso tolto dal pistone all'*inizio* del processo diretto di espansione non viene affatto sollevato. Esso rimane al suo livello iniziale ed in questa posizione non è utilizzabile durante il processo inverso di compressione che porta il pistone nuovamente al suo livello iniziale. Inoltre, quando si toglie l'*ultimo* peso al *termine* del processo diretto di espansione, il pistone sale di un tratto infinitesimo finale *dl* al di sopra del livello di tale peso. Quindi nessuno dei pesi infinitesimi prelevati dal pistone è disponibile all'altezza massima del pistone per dare inizio al processo inverso di compressione, e necessariamente un peso deve dunque essere portato a questo livello. Un qualsiasi peso infinitesimo all'esterno del sistema, che non sia altrimenti necessario, può servire allo scopo, ed un'ovvia scelta è rappresentata dal primo peso tolto dal pistone all'inizio del processo diretto, poiché esso non può essere utilizzato in nessun altro modo. Il sollevamento di questo peso implica una modificazione infinitesima nell'esterno al sistema, e alla stessa conclusione si perviene considerando un qualsiasi altro peso prelevato dall'esterno.

Quindi il risultato del processo inverso è la ricompressione del gas nel cilindro al suo stato iniziale a spese dell'equivalente lavoro fatto dal gas durante la sua espansione iniziale e di una quantità infinitesima di lavoro addizionale richiesto per l'inversione della trasformazione. Si deve notare che il processo inverso di compressione è esattamente reversibile al pari del processo iniziale di espansione. Così si sarebbe potuto allo stesso modo considerare il processo di compressione per primo e poi considerare la sua inversione mediante un processo di espansione. In questo caso, nel corso dell'espansione si potrebbe recuperare una quantità di lavoro *inferiore* soltanto per una quantità infinitesima al lavoro fatto sul sistema durante la compressione. In entrambi i casi, se la trasformazione iniziale fosse stata irreversibile, il lavoro del processo differirebbe per una quantità finita dal lavoro di un processo di restaurazione reversibile.

Reversibilità meccanica.

Una caratteristica importante delle trasformazioni reversibili è che il sistema non si allontana mai nel corso della trasformazione per più di un infinitesimo dalle condizioni di equilibrio interno. Ciò implica che il sistema si trova sempre in uno stato perfettamente identificabile di temperatura e di pressione uniformi e che si può costantemente applicare ad esso un'equazione di stato. Inoltre il sistema non si allontana mai per più di un infinitesimo neppure dalle condizioni di equilibrio meccanico con l'esterno, e ciò significa che la pressione interna è sempre virtualmente bilanciata dalle forze esterne al sistema. In virtù di queste condizioni, per una trasformazione reversibile l'espressione del lavoro (*1.2*), $\delta W = P\,dV$, può essere valutata facendo uso, in luogo di P, della pressione del *sistema*. Ciò è possibile, in primo luogo poiché la pressione del sistema è ben definita ed uniforme, ed in secondo luogo poiché la pressione del sistema bilancia quasi esattamente le forze esterne. Queste due condizioni sono necessarie ma non sufficienti perché una trasformazione sia reversibile. Esse sono tuttavia entrambe necessarie e sufficienti per poter usare P come pressione del sistema nel calcolo del lavoro mediante la (*1.2*). Tutti i processi che si svolgono in modo che queste due condizioni risultino soddisfatte si dicono *meccanicamente reversibili.*

Poiché i processi fin qui considerati erano stati supposti adiabatici, non si è avuta nessuna occasione di esaminare il ruolo della trasmissione del calore. L'isolamento adiabatico del sistema impone ad esse un vincolo che rende del tutto priva di significato qualsiasi questione di equilibrio termico esterno fra il sistema e l'esterno. Tuttavia l'uniformità della temperatura all'interno del sistema implica un equilibrio termico interno.

Discussione di una trasformazione isotermica.

La fig. 1-2 illustra un dispositivo per realizzare processi di espansione e di compressione in maniera isotermica anziché adiabatica. Viene mostrato un gruppo pistone-cilindro che funziona esattamente come in precedenza, salvo il fatto che esso è ora in contatto con un *termostato* alla temperatura T. Un termostato è un corpo capace di assorbire o di cedere quantità illimitate di calore senza nessun cambiamento di temperatura. L'atmosfera e gli oceani sono con ottima approssimazione dei termostati, di solito utilizzati come serbatoi di calore. Un forno a funzionamento continuo ed un reattore nucleare sono equivalenti a sorgenti termiche.

Con riferimento alla fig. 1-2, le ulteriori considerazioni che entrano ora in gioco riguardano il fatto che del calore può passare dal termostato (che fa parte dell'esterno) al gas (che è parte del sistema) e viceversa. Quando un sistema raggiunge l'equilibrio con l'esterno dopo un contatto prolungato, si osserva che entrambi, il sistema e l'esterno, hanno la stessa temperatura. Questa condizione è chiamata di equilibrio termico esterno. Quando invece le temperature sono differenti, si osservano trasformazioni, che vengono attribuite ad un flusso di calore dalla regione più calda a quella più fredda. In tal modo una differenza di temperatura viene considerata come la forza motrice del trasferimento di calore. Quando non vi è differenza di temperatura, non vi è forza motrice e non si ha trasferimento di calore. I processi irreversibili avvengono per effetto di forze motrici finite; quelli reversibili sono il risultato di

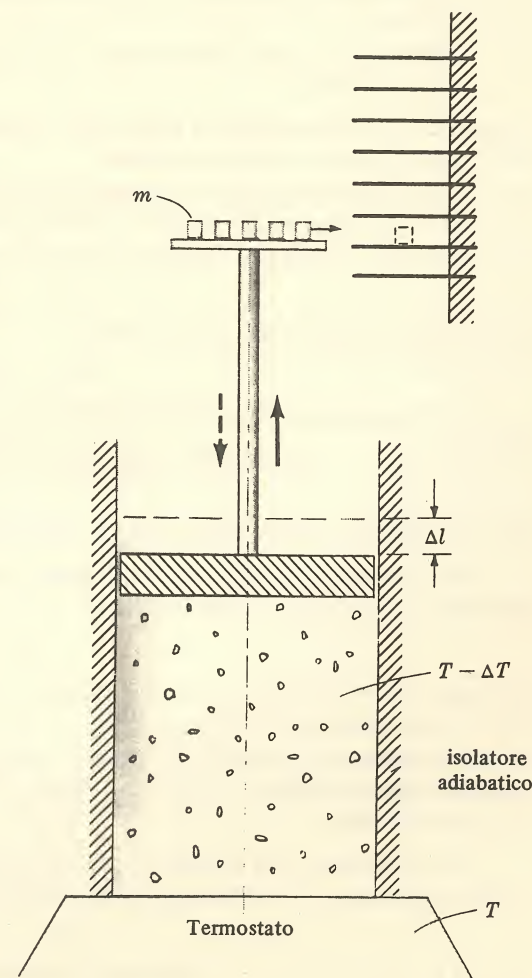



Fig. 1-2

forze motrici infinitesime. Così il trasferimento di calore è irreversibile quando la differenza di temperatura è finita e diventa reversibile soltanto quando la differenza di temperatura è infinitesima.

Con riferimento alla fig. 1-2, la rimozione di un peso finito m da un pistone senza attrito provoca modificazioni finite nel sistema, che includono una brusca diminuzione di temperatura nel gas dal suo valore iniziale di equilibrio T a $T - \Delta T$. Conseguentemente del calore passa a velocità finita dal termostato al gas. Il processo è irreversibile sotto tutti gli aspetti, compreso il trasferimento di calore. Se il peso che viene tolto è infinitesimo, anche la diminuzione di temperatura è infinitesima ed il calore viene trasferito reversibilmente.

Riepilogo.

Le irreversibilità provocano sempre un abbassamento dell'efficienza di un processo. Sotto questo aspetto, il loro effetto è identico a quello dell'attrito, che è appunto una delle cause di irreversibilità. Inversamente, non è possibile immaginare nessun processo più efficiente di un processo reversibile. La trasformazione reversibile è un'astrazione, una idealizzazione, che non può mai essere realizzata in pratica. Essa risulta tuttavia di enorme utilità, poiché permette il calcolo del lavoro dalla conoscenza delle sole proprietà del sistema. Inoltre la trasformazione reversibile costituisce un riferimento ideale che non può in nessun caso venire superato, in quanto:

(*a*) pone un limite superiore al lavoro che può essere *ottenuto* in un dato processo che produca lavoro;

(*b*) stabilisce un limite inferiore per il lavoro che deve essere *speso* in un dato processo che richieda lavoro.

Esempio 1.4. Si vuole calcolare il lavoro fatto quando un gas ideale si espande isotermicamente e reversibilmente in un'apparecchiatura a cilindro e pistone.

Poiché la trasformazione è meccanicamente reversibile, la P nella (*1.2*) è la pressione del gas e si può eliminare mediante la legge dei gas ideali, $P = RT/V$, dove V è il volume molare. Così $\delta W = RT\,dV/V$, e per integrazione dallo stato iniziale allo stato finale a temperatura T costante si ottiene il lavoro per una mole di gas:

$$W = RT \ln (V_f/V_i)$$

Poiché $P_i V_i = P_f V_f$, si può anche scrivere:

$$W = RT \ln (P_i/P_f)$$

Per l'espansione di un gas a 300 (K) da una pressione iniziale di 10(atm) ad una pressione finale di 1(atm), si ha:

$$W = 8314(\text{J})/(\text{kg mole})(\text{K}) \times 300(\text{K}) \times \ln 10 = 5\,740\,000(\text{J})/(\text{kg mole})$$

1.6 IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per un sistema chiuso (cioè di massa costante) il primo principio della termodinamica è espresso in forma matematica dalla

$$\Delta E = Q - W \qquad (1.3)$$

dove ΔE è la variazione di energia *totale* del sistema, Q è il calore fornito al sistema e W è il lavoro fatto dal sistema. Il primo principio della termodinamica costituisce semplicemente l'espressione quantitativa del principio di conservazione dell'energia. A parole, esso afferma che la variazione dell'energia totale di un sistema chiuso è uguale al calore trasferito *al* sistema meno il lavoro fatto *dal* sistema.

La variazione dell'energia totale ΔE può essere suddivisa in parecchi termini, ciascuno dei quali rappresenta la variazione di una forma particolare di energia:

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U$$

dove ΔE_K è la variazione dell'energia cinetica, ΔE_P è la variazione dell'energia potenziale gravitazionale e ΔU è la variazione dell'energia interna. Per definizione, l'energia cinetica è

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c}$$

e l'energia potenziale gravitazionale è

$$E_P = \frac{mzg}{g_c}$$

dove u è la velocità, z è la quota al di sopra di un dato livello e g è l'accelerazione locale di gravità. Queste funzioni di energia sono comuni sia alla meccanica sia alla termodinamica.

La funzione energia interna U è invece peculiare della termodinamica. Essa rappresenta le energie cinetica e potenziale delle molecole, degli atomi e delle particelle subatomiche che costituiscono il sistema a livello microscopico. Non si conosce nessun modo di determinare i valori assoluti della U. Fortunatamente però sono necessarie soltanto le variazioni ΔU, che si possono ricavare per via sperimentale. Risulta anche dall'esperienza che U ha un valore fissato quando è fissato lo stato del sistema. Se nell'espressione del primo principio (*1.3*) si esplicita il termine ΔE, si ottiene l'equazione:

$$\Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U = Q - W$$

Nel caso, abbastanza frequente, in cui la somma delle energie cinetica e potenziale del sistema non varia, tale equazione diventa:

$$\boxed{\Delta U = Q - W} \qquad (1.4)$$

ovvero, in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - \delta W \qquad (1.5)$$

e tutti gli scambi energetici con l'esterno interessano la variazione dell'energia interna. Se inoltre la trasformazione è *adiabatica*, allora $Q = 0$ e la (*1.4*) diventa:

$$\Delta U = -W \quad \text{(trasformazione adiabatica)}$$

Quest'ultima equazione mostra che per un sistema trasformato adiabaticamente da uno stato di equilibrio ad un altro il lavoro dovrebbe essere indipendente dal *cammino*, dato che ΔU deve dipendere soltanto dagli stati estremi. L'esperienza conferma questo risultato e ciò costituisce al tempo stesso una verifica evidente del fatto che U è una funzione di stato.

Con riferimento alla (*1.5*), si osservi che i simboli di differenziale per Q e per W sono indicati con δ, mentre si scrive contemporaneamente dU. Vi è infatti una differenza fondamentale fra una proprietà come la U da una parte e le quantità Q e W dall'altra. Una proprietà come la U ha sempre un valore che dipende soltanto dallo stato del sistema. Una trasformazione che provoca una variazione nello stato del sistema provoca una variazione dell'energia interna U. Quindi dU rappresenta una *variazione* infinitesima di U ed un'integrazione fornisce una differenza fra due valori di tale proprietà:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Per contro Q e W non sono proprietà del sistema e dipendono dal *cammino* della trasformazione. Quindi δ viene usato per indicare una *quantità* infinitesima. L'integrazione non fornisce una differenza fra due valori, ma una quantità finita:

$$\int \delta Q = Q \quad \text{e} \quad \int \delta W = W$$

Così l'integrazione della (*1.5*) dà la (*1.4*).

Esempio 1.5.

(*a*) Quale velocità deve raggiungere una massa di $1(\text{lb}_\text{m})$ per avere un'energia cinetica di 1(Btu)?

Per definizione di energia cinetica, $E_K = mu^2/2g_c$. Poiché l'energia richiesta è 1(Btu), ovvero 778(ft lb_f), si ha:

$$778(\text{ft lb}_f) = \frac{1(\text{lb}_m) \times u^2(\text{ft})^2/(\text{s})^2}{2 \times 32{,}174(\text{lb}_m)(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2}$$

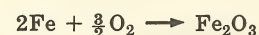
e quindi $$u = \sqrt{778 \times 2 \times 32{,}174} = 223{,}75(\text{ft})/(\text{s})$$

(*b*) A quale livello deve venire sollevata una massa di 1(kg) per avere un'energia potenziale di 1(J)?

Per la definizione di energia potenziale gravitazionale, $E_P = mzg/g_c$. Per una energia di 1(J), ovvero di 1(N m), si ha:

$$1(\text{N m}) = \frac{1(\text{kg}) \times z(\text{m}) \times 9{,}81(\text{m})/(\text{s})^2}{1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2} \quad \text{da cui} \quad z = 9{,}81(\text{m})$$

Esempio 1.6. Della lana d'acciaio è contenuta in un cilindro in atmosfera di ossigeno puro. Il cilindro è dotato di un pistone privo di attrito che mantiene costante la pressione dell'ossigeno al valore di 1(atm). Il ferro contenuto nella lana d'acciaio reagisce molto lentamente con l'ossigeno per formare Fe_2O_3. Durante il processo, del calore viene asportato dall'apparecchiatura in modo da mantenere costante la temperatura a 25(°C). Per la reazione di 2 grammomoli di ferro,

$$2\text{Fe} + \tfrac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$$

vengono asportate 198.500(cal). Si vogliono calcolare Q e W per il processo in questione e la ΔU del sistema.

Sia Fe che Fe_2O_3 sono solidi che occupano un volume trascurabile in confronto con l'ossigeno gassoso. Si può quindi assumere come volume totale V^t del sistema quello dell'ossigeno, che si suppone un gas perfetto. Così $V^t = nRT/P$, dove n è il numero di grammomoli di ossigeno gassoso presente. Durante il processo T e P sono costanti e varia soltanto n; quindi la variazione del volume totale è $\Delta V^t = RT\,\Delta n/P$.

Poiché la pressione è costante, il lavoro relativo alla trasformazione è $W = P\,\Delta V^t = RT\,\Delta n$. Secondo la equazione di reazione $\frac{3}{2}$ grammomoli di ossigeno vengono consumate, e cioè $\Delta n = -\frac{3}{2}$(g mole). Quindi

$$W = -1{,}987(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 298(\text{K}) \times \tfrac{3}{2}(\text{g mole}) = -890(\text{cal}) \quad \text{ovvero } -3720(\text{J})$$

Il segno meno indica che il lavoro è fatto sul sistema dal pistone.

Avendo dato $Q = -198.500$(cal), ovvero -830.500(J), si ha:

$$\Delta U = Q - W = -198\,500 + 890(\text{cal}) = -197\,610(\text{cal}) \quad \text{ovvero } -826.800(\text{J})$$

Questa diminuzione dell'energia interna corrisponde alle variazioni delle energie di legame provocate dalla reazione chimica.

1.7 ENTALPIA

Per ragioni di comodo vengono definite alcune funzioni termodinamiche speciali. La più semplice di tali funzioni è l'entalpia H, definita esplicitamente per un sistema qualsiasi dalla espressione matematica:

$$\boxed{H = U + PV} \tag{1.6}$$

Poiché l'energia interna U ed il prodotto PV hanno entrambi le dimensioni di una energia, anche H ha le dimensioni di una energia. Inoltre, poiché U, P e V sono tutte proprietà di un sistema, anche H deve essere una proprietà del sistema.

Qualora una trasformazione differenziale si verifichi in un sistema, le sue proprietà cambiano. In base alla (*1.6*), la variazione di H è collegata alle variazioni delle altre proprietà dalla

$$dH = dU + d(PV) \tag{1.7}$$

Esempio 1.7. Mostrare che il calore fornito ad un sistema PVT chiuso che subisce una trasformazione meccanicamente reversibile a pressione costante è uguale a ΔH.

Dalla (*1.7*), in condizioni di pressione costante:

$$dH = dU + P\,dV$$

Ma per una trasformazione meccanicamente reversibile, $\delta W = P\,dV$; e dalla (*1.5*), $dU = \delta Q - \delta W$. Quindi:

$$dH = \delta Q$$

Per una trasformazione finita:

$$\Delta H = Q$$

Esempio 1.8. L'anidride carbonica liquida a -40(°F) ha una tensione di vapore di 145,8(psia) ed un volume specifico di 0,0144(ft)³/(lb_m). In queste condizioni essa è un *liquido saturo*, cioè un liquido al suo punto di ebollizione. Se si assegna arbitrariamente un valore 0,00 alla sua entalpia in tali condizioni, questo valore diventa la base per tutti i valori dell'entalpia e dell'energia interna.

L'energia interna del liquido saturo si calcola dalla (*1.6*):

$$U = H - PV = -PV = -145{,}8(\text{lb}_f)/(\text{in})^2 \times 144(\text{in})^2/(\text{ft})^2 \times 0{,}0144(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)$$
$$= -302{,}33(\text{ft lb}_f)/(\text{lb}_m)$$

ovvero $$U = \frac{-302{,}33(\text{ft lb}_f)/(\text{lb}_m)}{778(\text{ft lb}_f)/(\text{Btu})} = -0{,}389(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

In unità SI:

$$U = -904{,}8(\text{J})/(\text{kg})$$

Il calore latente di vaporizzazione dell'anidride carbonica a -40(°F) e 145,8 (psia) è 137,8(Btu)/(lb_m). Il volume specifico del vapore saturo prodotto mediante vaporizzazione in tali condizioni è 0,6113(ft)³/(lb_m). Si vuole determinare sia H che U per il vapore.

Dall'esempio 1.7 si ha che $\Delta H = Q$ per una trasformazione reversibile a pressione costante in un sistema chiuso. Poiché il calore latente si misura nel corso di una tale trasformazione:

$$\Delta H = H_{vap} - H_{liq} = 137{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Tuttavia $$H_{liq} = 0 \quad \text{cosicché} \quad H_{vap} = 137{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

L'energia interna è data da

$$U_{vap} = H_{vap} - PV_{vap} = 137{,}8 - \frac{145{,}8 \times 144 \times 0{,}6113}{778} = 121{,}3(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

In unità SI:

$$H_{vap} = 320\,500(\text{J})/(\text{kg}) \qquad U_{vap} = 282\,100(\text{J})/(\text{kg})$$

1.8 SIMBOLOGIA

Fin qui non è stato adottato nessun criterio che consenta di rendere esplicita la quantità di materia del sistema a cui i simboli si riferiscono. Per esempio, l'equazione $H = U + PV$ può essere scritta per una quantità di materia qualsiasi. Le proprietà H, U e V sono *estensive*; cioè esse sono direttamente proporzionali alla massa del sistema considerato. La temperatura T e la pressione P sono invece *intensive*, cioè non dipendono dall'estensione del sistema. Con riferimento alle proprietà estensive, di qui in avanti i simboli formati da lettere maiuscole in corsivo, come U, H e V, saranno riferiti ad una quantità unitaria di materia, o all'unità di massa o ad una mole. Sulla base dell'unità di massa, le proprietà vengono spesso chiamate proprietà *specifiche*, come per esempio il volume specifico. Se si prende invece come base la mole, si hanno le cosiddette proprietà *molari*, per esempio l'entalpia molare. Per rappresentare le proprietà totali di un sistema, in genere le proprietà specifiche o molari verranno moltiplicate per la massa o per il numero di moli del sistema, ad es. mV, nH, ecc.

1.9 CAPACITA' TERMICA

La quantità di calore che deve essere fornita ad un sistema chiuso PVT al fine di provocarne una data variazione di stato dipende dal modo con cui la trsformazione viene realizzata. Soltanto per una trasformazione reversibile in cui il cammino sia completamente specificato è possibile collegare il calore ad una proprietà del sistema. Su questa base, si definisce *capacità termica* in generale l'espressione

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_X$$

dove X sta ad indicare che la trasformazione è reversibile ed il cammino completamente specificato. In base a questa posizione, si potrebbero definire evidentemente molte capacità termiche differenti; tuttavia per i sistemi PVT soltanto due di esse risultano di uso comune. Esse sono C_V, capacità termica a volume costante, e C_P, capacità termica a pressione costante. In entrambi i casi si suppone che il sistema sia chiuso e di composizione costante.

Per definizione
$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$
che rappresenta la quantità di calore richiesta per far aumentare la temperatura di dT quando il sistema è mantenuto a volume costante. Che C_V sia una proprietà del sistema segue dalla (*1.5*), che per una trasformazione reversibile a volume costante diventa $dU = \delta Q$, poiché non vi può essere scambio di lavoro nelle condizioni imposte. Così

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (1.8)$$

è un'altra definizione di C_V e poiché U, T e V sono tutte proprietà del sistema, anche C_V deve essere una sua proprietà.

Similmente,
$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$$
e questa rappresenta la quantità di calore richiesta per far aumentare la temperatura di dT quando il sistema viene riscaldato nel corso di una trasformazione reversibile a pressione costante. Nell'esempio 1.7 si è mostrato che $\delta Q = dH$ per una trasformazione di questo tipo, e quindi:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (1.9)$$

è un'altra definizione di C_P, che mostra come C_P sia una proprietà del sistema.

Le (*1.8*) ed (*1.9*) si possono anche scrivere:

$$dU = C_V\,dT \quad (\text{a } V = \text{costante}) \qquad (1.10)$$
$$dH = C_P\,dT \quad (\text{a } P = \text{costante}) \qquad (1.11)$$

Queste equazioni collegano fra loro soltanto delle proprietà del sistema e non dipendono dalla trasformazione che provoca le variazioni nel sistema. Quindi per queste equazioni non è necessaria nessuna limitazione nei riguardi della reversibilità del processo. Tuttavia la trasformazione deve avvenire fra stati di equilibrio.

Capacità termica di un gas perfetto.

Risulta chiaro in base alla (*1.10*) che in generale l'energia interna di un sistema PVT chiuso può essere considerata funzione di T e di V:
$$U = U(T, V)$$
e si può scrivere:
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
Tenendo conto della (*1.8*), questa diventa:
$$dU = C_V\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (1.12)$$
Per l'applicazione di questa equazione sono necessari valori per la derivata $(\partial U/\partial V)_T$, valori che in generale devono essere determinati per via sperimentale. Vi è tuttavia un caso speciale di notevole importanza, quello in cui $(\partial U/\partial V)_T = 0$, condizione che costituisce parte della definizione di gas perfetto. Così la definizione completa di gas perfetto richiede che a tutte le temperature e pressioni sia:

$$PV = RT \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Il gas perfetto è naturalmente un'astrazione e non esiste nessun gas reale che soddisfi esattamente queste equazioni su intervalli finiti qualsiasi di temperatura e di pressione. Tuttavia i gas reali tendono ad un comportamento ideale alle basse pressioni e nelle condizioni limiti di $P \to 0$ soddisfano di fatto ai suddetti requisiti. Quindi le equazioni dei gas perfetti forniscono buone approssimazioni del comportamento dei gas reali alle basse pressioni e sono molto utili in virtù della loro semplicità.

Per un gas perfetto la (*1.12*) diventa:
$$dU = C_V\,dT \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (1.13)$$
equazione che è sempre valida per un gas perfetto, indipendentemente dal tipo di trasformazione che si considera. Implicito in questa affermazione è il fatto che per un gas perfetto sia U che C_V sono funzioni della sola temperatura, indipendenti da V e da P.

Esempio 1.9. Si vuole mostrare che per un gas perfetto H è funzione della sola temperatura e trovare una relazione fra C_P e C_V valida per un gas perfetto.

Per definizione $H = U + PV$. Ma $PV = RT$, cosicché $H = U + RT$. Poiché U è funzione della sola T, tale sarà anche la H.

Derivando la (*1,6*) rispetto a T,
$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$
dove si sono usate derivate totali poiché H, U e PV sono funzioni della sola T. Con ciò, si può ancora scrivere:
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT} = C_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V$$
Inoltre $d(PV)/dT = R$. La relazione richiesta è allora:
$$C_P = C_V + R \qquad (1.14)$$
Questo implica chiaramente che per un gas perfetto anche C_P è una funzione della sola T.

Dall'equazione $H = U + RT$ dell'esempio precedente si ottiene per differenziazione $dH = dU + R\,dT$. Ma $dU = C_V dT$; quindi $dH = (C_V + R)\,dT$ e per la (*1.14*) si ha:
$$dH = C_P\,dT \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (1.15)$$
equazione che è sempre valida per un gas perfetto qualunque sia la trasformazione considerata.

Il rapporto fra le capacità termiche viene spesso indicato con
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$
ed è una quantità utile nei calcoli sui gas perfetti.

Conviene spesso immaginare che i gas reali esistano in un ipotetico *stato di gas ideale*. I gas reali nella condizione limite di pressione nulla obbediscono alle equazioni dei gas perfetti. Se allora si immagina che un gas reale a pressione evanescente rimanga gas perfetto quando viene compresso ad una pressione finita, lo stato risultante è allora noto come uno stato di gas ideale. I gas reali a pressione nulla hanno proprietà che riflettono la loro individualità, e ciò continua ad essere vero per gas nello stato di gas ideale. Così si usano spesso le capacità termiche di un gas ideale, che sono diverse per gas differenti e sono funzioni soltanto della temperatura. La dipendenza dalla temperatura viene spesso espressa dalla
$$C_P' = a + bT + cT^2$$
dove a, b e c sono delle costanti e l'apice posto a C_P sta ad indicare un valore di gas ideale. L'effetto della temperatura è molto piccolo per gas monoatomici, come l'elio e l'argon; per questi

gas le capacità termiche molari sono date con buona approssimazione dalle

$$C'_V = 3(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) = 3(\text{Btu})/(\text{lb mole})(\text{R})$$

$$C'_P = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) = 5(\text{Btu})/(\text{lb mole})(\text{R})$$

e

$$\gamma = 1{,}67$$

Per gas biatomici, come O_2, N_2 ed H_2, le capacità termiche variano in maniera poco sensibile con la temperatura ed in prossimità della temperatura ambiente hanno i valori approssimati

$$C'_V = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) = 5(\text{Btu})/(\text{lb mole})(\text{R})$$

$$C'_P = 7(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) = 7(\text{Btu})/(\text{lb mole})(\text{R})$$

$$\gamma = 1{,}40$$

Per gas poliatomici, come CO_2, NH_3, CH_4, ecc., le capacità termiche variano sensibilmente con la temperatura e differiscono da gas a gas. Non si possono quindi fornire valori in grado di rappresentare approssimazioni di validità generale. I valori di γ sono di solito inferiori ad 1,3.

Esempio 1.10. Si vuole dimostrare che per un gas perfetto con capacità termiche costanti sottoposto ad una compressione o ad una espansione adiabatiche reversibili vale la

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Poiché la trasformazione è adiabatica, la (*1.5*) diventa:

$$dU = -\delta W = -P\,dV$$

Ma $dU = C_V dT$ e $P = RT/V$, per cui:

$$C_V\,dT = -RT\frac{dV}{V} \quad \text{ovvero} \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$$

Dalla (*1.14*):

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

Quindi

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma-1)\frac{dV}{V}$$

Integrando da (T_1, V_1) a (T_2, V_2) con γ costante

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = (\gamma-1)\ln\frac{V_1}{V_2} \quad \text{ovvero} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Se un gas ideale per il quale $C_V = 3$ e $C_P = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$ espande reversibilmente ed adiabaticamente da uno stato iniziale $T_1 = 450(\text{K})$ e $V_1 = 3(\text{litri})$ fino ad occupare il volume finale $V_2 = 5(\text{litri})$, la temperatura finale T_2 è data da

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 450(\text{K}) \times \left(\frac{3}{5}\right)^{0{,}67} = 320(\text{K})$$

Il lavoro fatto durante la trasformazione è:

$$W = -\Delta U = -C_V\Delta T = -3(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times (320-450)(\text{K})$$

$$= 390(\text{cal})/(\text{g mole}) \quad \text{ovvero} \quad 1630(\text{J})/(\text{g mole})$$

Il valore positivo di W indica correttamente che nell'espansione il lavoro è fatto dal sistema.

La variazione di entalpia del gas si può calcolare mediante la (*1.15*):

$$\Delta H = C_P\Delta T = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times (-130)(\text{K})$$

$$= -650(\text{cal})/(\text{g mole}) \quad \text{ovvero} \quad -2720(\text{J})/(\text{g mole})$$

PROBLEMI RISOLTI

CONCETTI FONDAMENTALI (paragrafo 1.1)

1.1. Ricavare la temperatura del punto normale di ebollizione dell'acqua, 100(°C) (*a*) nella scala Kelvin, (*b*) nella scala Rankine, (*c*) nella scala Fahrenheit.

(*a*) Poiché $T(\text{K}) = t(°\text{C}) + 273{,}15$,

$$T(\text{K}) = 100 + 273{,}15 \quad \text{ovvero} \quad T = 373{,}15(\text{K})$$

(*b*) Per definizione $T(\text{R}) = 1{,}8 \times T(\text{K})$. Pertanto

$$T(\text{R}) = 1{,}8 \times 373{,}15 \quad \text{ovvero} \quad T = 671{,}67(\text{R})$$

(*c*) Poiché $T(°\text{F}) = T(\text{R}) - 459{,}67$,

$$T(°\text{F}) = 671{,}67 - 459{,}67 \quad \text{ovvero} \quad T = 212(°\text{F})$$

1.2. (*a*) Il rankine rappresenta un'unità di temperatura maggiore o minore del kelvin? (*b*) Quale relazione sussiste fra le due unità di temperatura, grado Kelvin e grado Celsius? (*c*) Quale fra il rankine e il grado Fahrenheit? (*d*) Il grado Fahrenheit è un'unità più grande o più piccola del grado Celsius?

(*a*) Una temperatura espressa in rankine è sempre più grande, attraverso un fattore moltiplicativo 1,8, della stessa temperatura espressa in kelvin. Pertanto il rankine deve essere un'unità di temperatura più piccola di quanto sia il kelvin, e precisamente 1,8 volte più piccola.

(*b*) La scala di temperatura Celsius si ottiene dalla scala Kelvin per mezzo di una semplice traslazione del punto di zero. Pertanto il grado Celsius e il kelvin rappresentano unità di temperatura esattamente uguali.

(*c*) Anche la scala Fahrenheit e la scala Rankine differiscono solo per quanto riguarda il punto di zero della scala; il grado Fahrenheit e il rankine sono unità esattamente uguali.

(*d*) Il grado Fahrenheit è più piccolo del grado Celsius di un fattore 1,8. Fra queste unità esiste esattamente lo stesso rapporto che esiste fra il rankine e il kelvin.

Tutte queste relazioni fra unità di temperatura si possono visualizzare facilmente nella fig. 1-3.

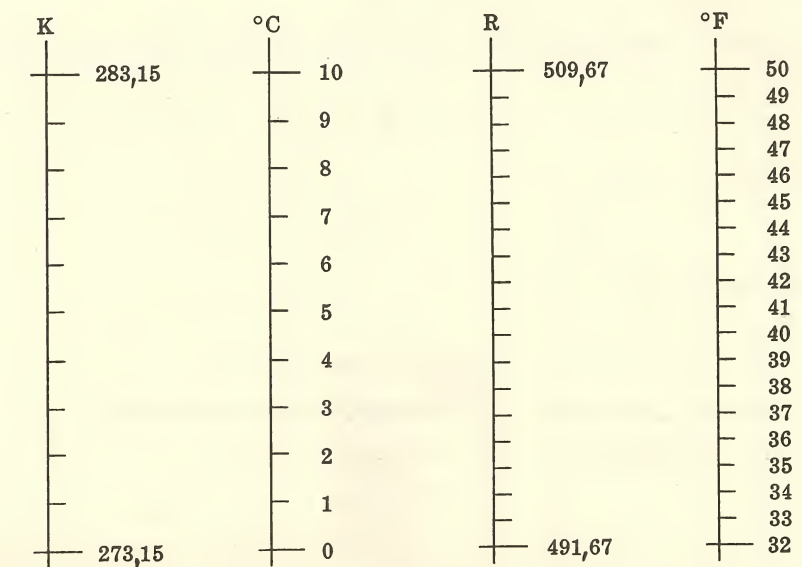



Fig. 1-3

1.3. La libbra-forza, originariamente definita come la forza necessaria a fornire un'accelerazione di $32{,}1740(\text{ft})/(\text{s})^2$, ad una massa di $1(\text{lb}_m)$ è o no indipendente dall'accelerazione di gravità? Ad esempio, sulla luna è la stessa che sulla terra?

La libbra-forza è un'unità di forza ben determinata, di natura del tutto analoga a quella del Newton. Una volta definita, essa è indipendente da ogni accelerazione connessa con la definizione operativa originale. La definizione qui adottata della libbra-forza stabilisce che essa vale *esattamente* 4,4482216152605(N).

1.4. Una decelerazione di 25 g, dove $1\,g = 32{,}174(\text{ft})/(\text{s})^2$ ovvero $9{,}8066(\text{m})/(\text{s})^2$, risulta fatale per un essere umano nella maggior parte degli incidenti automobilistici. Quale forza agisce su un uomo di $160(\text{lb}_m)$, ovvero di 72,57(kg), che sia soggetto a tale decelerazione?

Si ha

$$F = \frac{ma}{g_c} = -\frac{160(\text{lb}_m) \times 25 \times 32{,}174(\text{ft})/(\text{s})^2}{32{,}174(\text{lb}_m)(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2} = -4000(\text{lb}_f)$$

ovvero

$$F = -4000(\text{lb}_f) \times 4{,}448(\text{N})/(\text{lb}_f) = -17\,792(\text{N})$$

In alternativa

$$F = ma = -72{,}57(\text{kg}) \times 25 \times 9{,}8066(\text{m})/(\text{s})^2 = -17\,792(\text{kg})(\text{m})/(\text{s})^2$$

Comunque il newton è definito come $1(\text{kg})(\text{m})/(\text{s})^2$. Pertanto $F = -17\,792(\text{N})$. Il segno meno corrisponde ad una accelerazione negativa (decelerazione) e in ultima analisi indica che la forza applicata all'uomo agisce in direzione opposta allo spostamento.

LAVORO (paragrafi da 1.2 a 1.5)

1.5. Mostrare che la (*1.2*) è consistente con l'equazione fondamentale (*1.1*) che definisce il lavoro.

Il lavoro fatto dalla pressione P di un fluido, che agisce su un pistone di area A e produce una variazione di volume dV, è fornito dalla (*1.2*)

$$\delta W = P\,dV$$

La situazione fisica è mostrata in fig. 1-4. Sulla testa del pistone, di area A, che si sposta di dl entro il cilindro, viene esercitata una pressione P. Il volume del cilindro è $V = Al$ e, poiché A è costante,

$$dV = A\,dl$$

Inoltre la pressione P, per definizione, è la forza totale F che agisce sulla testa del pistone divisa per l'area A. Pertanto

$$P = \frac{F}{A}$$

Sostituendo nella (*1.2*) si ha

$$\delta W = P\,dV = \frac{F}{A}A\,dl = F\,dl$$

che coincide con la (*1.1*).

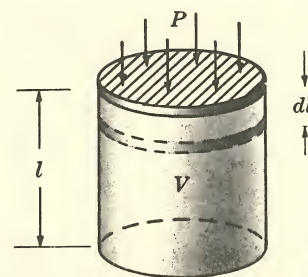



Fig. 1-4

1.6. Un cilindro in cui scorre un pistone a tenuta contiene un volume V di gas che esercita una pressione P sul pistone. Il gas si espande lentamente e spinge il pistone verso l'esterno. Alcune misure eseguite nel corso del processo forniscono le seguenti informazioni sulla relazione fra P e V:

P, bar	V, metri cubi
15 (iniziale)	0,0300 (iniziale)
12	0,0361
9	0,0459
6	0,0644
4	0,0903
2 (finale)	0,1608 (finale)

Calcolare il lavoro fatto dal gas sul pistone.

Il lavoro è espresso dalla (*1.2*) nella forma integrale

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P\,dV$$

I dati a disposizione forniscono la relazione fra P e V che è necessaria per calcolare l'integrale, la quale relazione può essere convenientemente evidenziata per mezzo di un diagramma ove è riportata P in funzione di V (fig. 1-5). L'area sottesa dalla curva fra i due valori estremi, iniziale e finale di V, rappresenta il lavoro, il quale verrà poi valutato con una qualunque tecnica di integrazione grafica. La risposta ottenuta potrà variare leggermente a seconda della tecnica usata e dall'accuratezza di esecuzione. Il valore qui determinato è $W = 0{,}641(\text{bar m}^3)$, ovvero

$$W = 0{,}641(\text{bar m}^3) \times 10^5(\text{N})/(\text{m})^2(\text{bar}) = 0{,}641 \times 10^5(\text{N m})$$

Poiché un newton per metro è un joule, $W = 64\,100(\text{J})$.

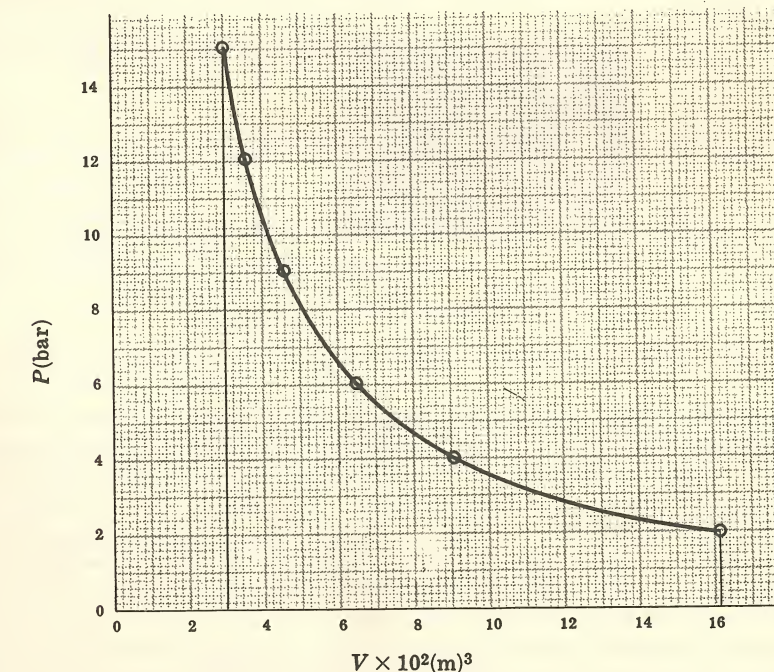



Fig. 1-5

1.7. I dati numerici pressione-volume del problema 1.6 possono essere correlati molto accuratamente dall'equazione $PV^{1,2} = 0{,}2232$. Risolvere il problema 1.6 facendo uso della espressione citata nel calcolo dell'integrale che fornisce il lavoro.

La relazione data fra P e V ha la forma $PV^\delta = k$. Eliminando P nell'integrale del lavoro si ha

$$W = k\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\delta}$$

e, dopo l'integrazione

$$W = \frac{k}{1-\delta}(V_f^{1-\delta} - V_i^{1-\delta}) = \frac{kV_f^{1-\delta} - kV_i^{1-\delta}}{1-\delta}$$

Ma poiché $$k = PV^\delta = P_iV_i^\delta = P_fV_f^\delta$$

sostituendo k in modo appropriato si trova

$$W = \frac{P_fV_f^\delta V_f^{1-\delta} - P_iV_i^\delta V_i^{1-\delta}}{1-\delta} = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{1-\delta}$$

Infine la sostituzione dei valori numerici fornisce

$$W = \frac{(2)(0{,}1608) - (15)(0{,}0300)}{1 - 1{,}2} = 0{,}6418(\text{bar m}^3) \quad \text{ovvero} \quad 64\,180(\text{J})$$

Si noti che l'espressione $PV^\delta = k$ è del tutto empirica; il suo impiego non comporta nessuna ipotesi intorno all'idealità del gas nel cilindro. L'uso di una espressione di questo tipo per rappresentare la relazione fra pressione e volume per un gas reale soggetto a processi di compressione o di espansione è piuttosto comune.

1.8. Dimostrare che il lavoro reversibile necessario per variare l'area di una superficie liquida è espresso da $\delta W = -\gamma\, dA$, dove γ è la tensione superficiale e A l'area della superficie.

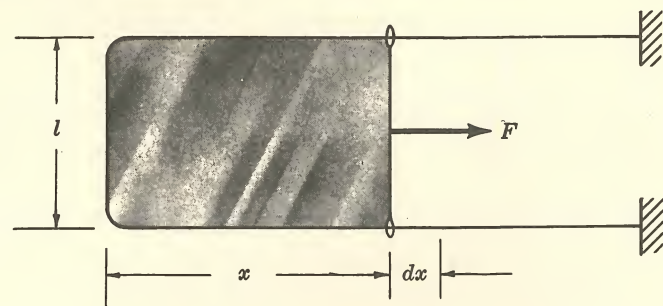



Fig. 1-6

Si consideri un film di liquido (ad esempio una soluzione di sapone) disposto su un'armatura di filo, come è rappresentato nella fig. 1-6: il film è costituito da due superfici e da uno strato sottile di liquido fra di esse. L'esperienza mostra che la forza F necessaria per mantenere il filo mobile in una certa posizione è proporzionale a l, ma è *indipendente da x*. Ciò significa che F non dipende dallo spessore del film, ma è solo la risultante degli sforzi che agiscono sulla superficie del film. Pertanto la *tensione superficiale* si definisce come la forza per unità di lunghezza che agisce perpendicolarmente a ogni linea giacente sulla superficie o al contorno della superficie stessa. Quando la forza F viene mossa verso destra il film si estende e il liquido si muove dalla regione che sta fra le due superfici verso le nuove porzioni di superficie. In questo modo le nuove porzioni di superficie si formano non per stiramento di quelle originali, ma per generazione dalla massa del liquido. Poiché le superfici associate con il film liquido sono due, la relazione fra la forza F e la tensione superficiale γ all'equilibrio è

$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

Il lavoro collegato ad uno spostamento dx di F è

$$\delta W = -F\,dx$$

dove il segno meno è stato introdotto in conformità alla convenzione sui segni. Poiché $F = 2l\gamma$, per un processo reversibile risulta

$$\delta W = -2l\gamma\,dx$$

Inoltre $dA = 2l\,dx$ e quindi

$$\delta W = -\gamma\,dA$$

Questo è il lavoro richiesto per formare la nuova superficie dA. Per i materiali puri γ è una funzione della sola temperatura e la superficie può venire considerata come un sistema termodinamico di coordinate γ, A e T. Un sistema siffatto è necessariamente *aperto*, poiché non è possibile che esista una superficie senza che esista anche una massa di liquido.

1.9. Qual è il lavoro minimo richiesto per formare la superficie associata ad una nebbia d'acqua le cui particelle hanno un raggio di 5(micron)? Supporre che 1(litro) di acqua a 50(°C) sia trasformato in nebbia sempre a 50(°C). La tensione superficiale dell'acqua a 50(°C) è 63(dyne)/(cm).

Il rapporto fra la superficie e il volume di una goccia sferica è

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

dove r è il raggio della sfera. Per un volume di 1(litro) ovvero $1000(\text{cm})^3$ e un raggio di 5(micron) ovvero $5 \times 10^{-4}(\text{cm})$ risulta

$$A = \frac{3V}{r} = \frac{3 \times 1000(\text{cm})^3}{5 \times 10^{-4}(\text{cm})} = 6 \times 10^6(\text{cm})^2$$

In virtù delle conclusioni del problema 1.8,

$$W = -\int_0^A \gamma\,dA = -\gamma A = -63(\text{dyne})/(\text{cm}) \times 6 \times 10^6(\text{cm})^2 = -378 \times 10^6(\text{dyne cm})$$

oppure, tenendo conto che 1(J) è 10^7(dyne cm)

$$W = -37{,}8(\text{J})$$

1.10. La costante universale dei gas R ha dimensioni consistenti con la legge dei gas perfetti, $R = PV/T$, cioè evidentemente

(pressione) × (volume molare)/(temperatura)

Dimostrare che le dimensioni di R sono anche

(energia molare)/(temperatura)

Il prodotto PV ha le dimensioni di un lavoro o di una energia: per definizione la pressione P è una forza per unità di superficie e ha le dimensioni

$$(\text{forza})/(\text{lunghezza})^2$$

Mentre il volume molare V ha le dimensioni

$$(\text{lunghezza})^3/(\text{mole})$$

Pertanto il prodotto PV ha le dimensioni

$$[(\text{forza})/(\text{lunghezza})^2] \times [(\text{lunghezza})^3/(\text{mole})]$$

ovvero

$$(\text{forza}) \times (\text{lunghezza})/(\text{mole})$$

Poiché il lavoro e l'energia sono il prodotto di una forza per una lunghezza, le dimensioni di R possono essere espresse come

(energia molare)/(temperatura)

L'unità fondamentale di pressione nel sistema internazionale è il $(N)/(m)^2$, e l'unità fondamentale di volume è il $(m)^3$. Pertanto l'unità fondamentale per $R = PV/T$ nel sistema internazionale è

$$[(N)/(m)^2] \times [(m)^3/(\text{kg mole})]/(K)$$

che si semplifica in

$$[(N\text{-}m)/(\text{kg mole})]/(K)$$

Inoltre il joule è definito come un newton per metro e il valore fondamentale di R in unità SI è (vedi Appendice 2)

$$R = 8314(J)/(\text{kg mole})(K)$$

In termini di grammomolecole si ha invece

$$R = 8{,}314(J)/(\text{g mole})(K)$$

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (paragrafi da 1.6 a 1.9)

1.11. Applicando la seconda legge del moto di Newton al caso particolare della traslazione di un corpo rigido, illustrare l'origine dei termini di energia cinetica e potenziale nell'equazione dell'energia per un sistema esclusivamente meccanico.

La seconda legge di Newton per il sistema in esame è

$$F = \frac{1}{g_c} ma = \frac{1}{g_c} m \frac{du}{dt} \qquad (1)$$

dove u è la velocità del corpo e F la forza esterna totale che agisce sul corpo in direzione parallela allo spostamento dl. Il lavoro totale fatto dal corpo contro la forza è quindi

$$W_t = -\int F\,dl \qquad (2)$$

Sostituendo la (*1*) nella (*2*), si ottiene

$$W_t = -\int \frac{m}{g_c}\frac{du}{dt}\,dl = -\int \frac{m}{g_c}\frac{dl}{dt}\,du = -\int \frac{m}{g_c} u\,du = -\int \frac{m}{2g_c}\,d(u^2)$$

ovvero

$$W_t = -\Delta\left(\frac{mu^2}{2g_c}\right) \qquad (3)$$

L'energia cinetica E_K è *definita* come

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c}$$

e dunque la (*3*) può essere scritta

$$W_t = -\Delta E_K \qquad (4)$$

L'equazione (*4*) è un'espressione del tutto generale per il lavoro meccanico totale fatto da un corpo rigido in moto traslatorio, e l'equazione non dipende da nessuna ipotesi circa la natura della forza F. Risulta conveniente, comunque, considerare F come la somma di forze di diversa natura, le forze *di massa* F_B e le forze *di superficie* F_S:

$$F = F_B + F_S \qquad (5)$$

Le forze di massa sono così denominate perché agiscono su tutto il *volume* del sistema, mentre le forze di superficie agiscono su una *porzione della superficie* che delimita il sistema. In virtù della (*2*) e della (*5*) il lavoro totale può essere considerato come la somma di due termini di lavoro:

$$W_t = W_B + W_S \qquad (6)$$

dove

$$W_B = -\int F_B\,dl \qquad (7)$$

$$W_S = -\int F_S\,dl \qquad (8)$$

Le forze di massa sono forze *conservative*. Ciò significa che esse possono essere ricavate da una funzione $\Phi(l)$, che dipende solo dalla posizione del sistema, attraverso un'operazione di differenziazione rispetto alle coordinate di posizione. Nel caso in esame

$$F_B = -\frac{d\Phi(l)}{dl} \qquad (9)$$

La funzione $\Phi(l)$ si dice *funzione potenziale* e la sua utilità sarà presto evidente. Sostituendo la (*9*) nella (*7*) si ottiene

$$W_B = -\int\left[-\frac{d\Phi(l)}{dl}\right]dl = \int d\Phi$$

ovvero

$$W_B = \Delta\Phi \qquad (10)$$

Ma la differenza $\Delta\Phi$ dipende solo dalle posizioni, iniziale e finale, del sistema e non dal cammino percorso fra queste posizioni. Pertanto il lavoro fatto contro le forze di massa è *indipendente dal cammino*. Se si definisce l'energia potenziale E_P come

$$E_P = \Phi$$

la (*10*) può essere scritta nella forma

$$W_B = \Delta E_P \qquad (11)$$

La proprietà espressa dalla (*9*) non è in generale estendibile alle forze di superficie (esse sono spesso *non conservative*, come nel caso delle forze di attrito), e per il lavoro fatto contro tali forze si scrivono di solito espressioni del tipo (*8*). La combinazione della (*6*) e della (*11*) fornisce

$$W_t = \Delta E_P + W_S \qquad (12)$$

Questa equazione è un'alternativa alla (*4*) e le due equazioni possono essere applicate contemporaneamente allo stesso processo. Facendo ciò e riordinando si ottiene l'equazione dell'energia

$$-W_S = \Delta E_K + \Delta E_P \qquad (13)$$

La differente origine dei due termini di energia è evidente: ΔE_K nasce dall'affermazione di carattere generale espressa dalla seconda legge di Newton ed è uguale al lavoro *totale* fatto dalle forze esterne sul sistema qui considerato, mentre ΔE_P deriva dalla decomposizione della forza totale in un termine conservativo ed uno non conservativo ed è uguale a quella frazione del lavoro totale che è compiuta dalle forze di massa. L'esperienza giustifica la decomposizione, apparentemente arbitraria, che è stata introdotta con la (*5*) e che conduce alla (*13*); infatti la natura offre importanti esempi di forze conservative, ad esempio le forze gravitazionali. Quando le forze di superficie sono nulle, la (*13*) si riduce alla

$$\Delta E_K + \Delta E_P = 0 \quad \text{ovvero} \quad E_K + E_P = \text{costante}$$

che è il familiare "principio di conservazione dell'energia" della meccanica classica.

Si noti che il termine di lavoro contenuto nel primo principio della termodinamica rappresenta di solito un lavoro fatto da forze di superficie, e che un comune sistema termodinamico non è, ovviamente, un corpo rigido.

1.12. La forza di attrazione gravitazionale fra due corpi omogenei sferici A e B è

$$F_{grav} = -\frac{Gm_A m_B}{r^2} \qquad (1)$$

dove G è una costante $[= 6{,}670 \times 10^{-11}(N)(m)^2/(kg)^2]$, m_A e m_B sono le masse dei due corpi ed r la distanza fra i loro centri. Trovare un'espressione per la funzione potenziale gravitazionale Φ_{grav}, e mostrare che l'energia potenziale gravitazionale di un piccolo corpo situato ad un'altezza z dalla superficie terrestre è approssimativamente

$$E_P = \frac{mg}{g_c} z \qquad (2)$$

dove

g/g_c = costante = GM/R^2

m = massa del corpo

M = massa della Terra

R = raggio della Terra

La forza gravitazionale è una forza di massa ed è conservativa. Secondo la (*9*) del problema 1.11 Φ_{grav} è collegata a F_{grav} dall'equazione

$$F_{grav} = -\frac{d\Phi_{grav}}{dr} \qquad (3)$$

Combinando la (*1*) e la (*3*) si ha

$$\frac{d\Phi_{grav}}{dr} = \frac{Gm_A m_B}{r^2}$$

che, per integrazione, fornisce una espressione esatta per Φ_{grav}:

$$\Phi_{grav} = -\frac{Gm_A m_B}{r} + C \qquad (4)$$

dove C è una costante di integrazione. L'energia potenziale gravitazionale, E_P, è per definizione uguale alla funzione potenziale gravitazionale, e quindi la (4) può essere scritta, per un sistema "Terra-corpo", nella forma

$$E_P = -\frac{GMm}{(R+z)} + C$$

ovvero

$$E_P = -\frac{GMm}{R\left(1+\frac{z}{R}\right)} + C \qquad (5)$$

dove $r \cong R + z$ in virtù delle specificazioni del problema. Ora per piccole altezze si ha $z/R \ll 1$, e i primi due termini di uno sviluppo in serie binomiale forniscono

$$\left(1+\frac{z}{R}\right)^{-1} \cong 1 - \frac{z}{R}$$

Pertanto la (5) diventa

$$E_P = -\frac{GMm}{R}\left(1-\frac{z}{R}\right) + C = \frac{GMm}{R^2}z + C' \qquad (6)$$

dove C' è una nuova costante, se m è prefissata. Poiché sono importanti solo le differenze di E_P, si può assumere per C' il valore zero: ciò equivale a scegliere un valore zero per l'energia potenziale alla superficie della Terra e conduce al risultato voluto (2).

1.13. Un elevatore con una massa 5000(lb$_m$) o 2268(kg) è fermo ad una quota di 25(ft) o 7,62(m) al di sopra della base di un pozzo di sollevamento. Esso viene fatto salire fino a 250(ft) o 76,2(m) dalla base del pozzo e qui il cavo portante si rompe. L'elevatore cade liberamente fino alla base del pozzo, dove viene fermato da una robusta molla. Il sistema di molleggio è progettato in modo che l'elevatore venga bloccato da un dente di arresto nella posizione di massima compressione della molla. Supponendo che tutto il processo avvenga senza attriti e assumendo per l'accelerazione di gravità g il valore standard, calcolare:

(*a*) L'energia potenziale gravitazionale relativa alla base del pozzo dell'elevatore nella posizione iniziale.

(*b*) L'energia potenziale relativa alla base del pozzo dell'elevatore nella sua posizione più elevata.

(*c*) Il lavoro fatto per sollevare l'elevatore.

(*d*) L'energia cinetica e la velocità dell'elevatore nel momento in cui sta per colpire la molla.

(*e*) L'energia potenziale della molla completamente compressa.

(*f*) L'energia del sistema costituito dall'elevatore e dalla molla (1) all'inizio del processo, (2) quando l'elevatore raggiunge la quota massima, (3) nel momento in cui l'elevatore sta per colpire la molla, (4) dopo che l'elevatore si è fermato. Usare i numeri appena indicati come indici dei vari simboli per individuare lo stadio del processo a cui un simbolo è riferito.

(*a*) L'energia potenziale gravitazionale dell'elevatore nella posizione 1 è

$$E_{P_1} = \frac{mz_1 g}{g_c} = \frac{5000(\text{lb}_m) \times 25(\text{ft}) \times 32{,}174(\text{ft})/(\text{s})^2}{32{,}174(\text{ft})(\text{lb}_m)/(\text{s})^2(\text{lb}_f)} = 125\,000(\text{ft lb}_f)$$

Poiché 1(ft-lb$_f$) è equivalente a 1,3558(J), si ha anche

$$E_{P_1} = 169\,480(\text{J})$$

In alternativa

$$E_{P_1} = \frac{mz_1 g}{g_c} = \frac{2268(\text{kg}) \times 7{,}62(\text{m}) \times 9{,}8066(\text{m})/(\text{s})^2}{1(\text{m})(\text{kg})/(\text{s})^2(\text{N})} = 169\,480(\text{N m}) = 169\,480(\text{J})$$

(*b*) Un calcolo analogo per l'energia potenziale gravitazionale nella posizione 2 fornisce

$$E_{P_2} = 1\,250\,000(\text{ft lb}_f) \quad \text{o} \quad 1\,694\,800(\text{J})$$

(*c*) Il primo principio della termodinamica applicato alla trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 si riduce a

$$\Delta E_{P_{1\to 2}} = -W$$

poiché si suppone che ΔE_K, ΔU, e Q siano tutti trascurabili durante la trasformazione. Pertanto $-W = E_{P_2} - E_{P_1}$

cioè $W = E_{P_1} - E_{P_2} = -1\,125\,000(\text{ft lb}_f)$ o $-1\,525\,320(\text{J})$

Il segno meno significa semplicemente che il lavoro è stato fatto *sul* sistema piuttosto che *dal* sistema.

(*d*) Durante il cammino dallo stato 2 allo stato 3, l'elevatore cade liberamente, non è soggetto ad alcuna forza di superficie e quindi $W = 0$. Si assume anche che sia $Q = 0$. Il primo principio si scrive ora

$$\Delta E_{K_{2\to 3}} + \Delta E_{P_{2\to 3}} = 0 \quad \text{o} \quad E_{K_3} - E_{K_2} + E_{P_3} - E_{P_2} = 0$$

Ma E_{K_2} ed E_{P_3} sono nulli e quindi

$$E_{K_3} = E_{P_2} = 1\,250\,000(\text{ft-lb}_f) \quad \text{o} \quad 1\,694\,800(\text{J})$$

Poiché $E_{K_3} = mu_3^2/2g_c$,

$$u_3 = \sqrt{2g_c E_{K_3}/m} = \sqrt{\frac{2 \times 32{,}174(\text{ft})(\text{lb}_m)/(\text{s})^2(\text{lb}_f) \times 1\,250\,000(\text{ft lb}_f)}{5000(\text{lb}_m)}}$$

$$= 126{,}8(\text{ft})/(\text{s})$$

o anche

$$u_3 = \sqrt{\frac{2 \times 1(\text{m})(\text{kg})/(\text{s})^2(\text{N}) \times 1\,694\,800(\text{N m})}{2268(\text{kg})}} = 38{,}66(\text{m})/(\text{s})$$

(*e*) Poiché l'elevatore si ferma al fondo del pozzo nello stadio 4, la sua energia potenziale e la sua energia cinetica finali sono entrambe nulle. Tutta l'energia posseduta in precedenza viene accumulata nella molla come energia potenziale elastica. La quantità di energia accumulata dalla molla è 1 250 000(ft lb$_f$) o 1 694 800(J).

(*f*) Se si considera il sistema formato dall'elevatore assieme alla molla, l'energia iniziale del sistema è costituita dall'energia potenziale dell'elevatore, cioè 125 000(ft-lb$_f$). L'energia totale del sistema può variare solo se vi sono scambi energetici fra esso e l'esterno; quando l'elevatore viene sollevato, le forze esterne compiono sul sistema un lavoro di 1 125 000(ft-lb$_f$). Pertanto l'energia del sistema, quando l'elevatore raggiunge l'altezza massima, è di 125 000 + 1 125 000 = 1 250 000(ft lb$_f$). Le successive trasformazioni avvengono completamente all'interno del sistema, senza che vi sia alcuno scambio di energia fra il sistema e l'esterno; ne deriva che l'energia totale del sistema deve rimanere costante al valore di 1 250 000(ft-lb$_f$). L'energia semplicemente si trasforma da energia potenziale di posizione dell'elevatore in energia cinetica dell'elevatore e infine in energia potenziale di configurazione della molla.

Questo esempio è utile per illustrare l'applicazione della legge di conservazione dell'energia meccanica. Va ricordato che si era supposto l'intero processo esente da attriti: i risultati ottenuti sono esatti soltanto per siffatto processo idealizzato, mentre sono solo approssimati rispetto allo svolgimento reale del processo.

1.14. L'acqua di un fiume fluisce attraverso una cascata di 100(m) di altezza. Si consideri 1(kg) di acqua e si supponga che non vi siano scambi di energia fra questo chilogrammo d'acqua e l'esterno. (*a*) Qual è l'energia potenziale dell'acqua in cima alla cascata rispetto al fondo della cascata? (*b*) Qual è l'energia cinetica dell'acqua quando sta per colpire il fondo? (*c*) Quale trasformazione di stato subisce il chilogrammo di acqua dopo che è rientrato nel fiume sotto la cascata?

Assumendo che il sistema sia costituito da 1(kg) di acqua e ricordando che esso non scambia energia con l'esterno, si può porre a zero sia Q che W e scrivere il primo principio nella forma

$$\Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U = 0$$

Questa equazione è valida per ogni parte del processo.

(*a*) $$E_P = \frac{mzg}{g_c} = \frac{1(\text{kg}) \times 100(\text{m}) \times 9{,}8066(\text{m})/(\text{s})^2}{1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2}$$

dove per g si è adottato il valore standard. Si ottiene

$$E_P = 980{,}66(\text{N m}) \quad \text{o} \quad 980{,}66(\text{J})$$

(*b*) Durante la caduta libera dell'acqua non è attivo nessun meccanismo che converta l'energia cinetica e potenziale in energia interna. Pertanto ΔU deve essere nulla e

$$\Delta E_K + \Delta E_P = E_{K_2} - E_{K_1} + E_{P_2} - E_{P_1} = 0$$

Ai fini pratici si può porre $E_{K_1} = 0$ e $E_{P_2} = 0$ e quindi

$$E_{K_2} = E_{P_1} = 980{,}66(\text{J})$$

(*c*) Quando il chilogrammo d'acqua colpisce il fondo e si unisce con le altre masse d'acqua per riformare il fiume, si sviluppa una forte turbolenza, la quale ha l'effetto di convertire l'energia cinetica in energia interna. Durante il processo ΔE_P è essenzialmente nulla e quindi

$$\Delta E_K + \Delta U = 0 \quad \text{o} \quad \Delta U = E_{K_2} - E_{K_3}$$

La velocità del fiume dopo la cascata si suppone sia piccola e che E_{K_3} sia trascurabile. In definitiva

$$\Delta U = E_{K_2} = 980{,}66(\text{J})$$

Il risultato globale del processo è la conversione dell'energia potenziale dell'acqua in energia interna e la variazione di energia interna si manifesta con un aumento della temperatura dell'acqua. Poiché per aumentare di 1(°C) la temperatura dell'acqua sono necessari 4184(J)/(kg) l'aumento di temperatura sarà di 980,66/4184 = 0,234(°C).

1.15. Il guidatore di un'auto di 3000(lb_m), scendendo da una collina, vede una luce rossa in fondovalle ed è costretto a fermarsi. La velocità dell'auto nel momento in cui vengono azionati i freni è di 60 miglia all'ora (88 piedi al secondo) e l'auto si trova a 100 piedi di quota rispetto al fondovalle. Quanta energia i freni devono dissipare sotto forma di calore, se vengono trascurati il vento ed altri fenomeni di attrito?

All'automobile, considerata come sistema, si può applicare l'equazione (*1.3*):

$$\Delta E = Q - W$$

La variazione di energia totale ΔE è costituita da due parti, ΔE_K e ΔE_P che tengono conto delle variazioni di energia cinetica e potenziale del sistema:

$$\Delta E_K = \frac{m\,\Delta u^2}{2g_c} \quad \text{e} \quad \Delta E_P = \frac{mg\,\Delta z}{g_c}$$

Poiché all'auto non è applicata alcuna forza di superficie che subisca uno spostamento, W è nullo e la equazione dell'energia diventa

$$Q = \frac{m\,\Delta u^2}{2g_c} + \frac{mg\,\Delta z}{g_c}$$

Assumendo il valore standard dell'accelerazione di gravità si ottiene

$$Q = \frac{3000(\text{lb}_\text{m}) \times [0-88^2](\text{ft})^2/(\text{s})^2}{2 \times 32{,}174(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})/(\text{lb}_\text{f})(\text{s})^2} + \frac{3000(\text{lb}_\text{m}) \times 32{,}174(\text{ft})/(\text{s})^2 \times [0-100](\text{ft})}{32{,}174(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})/(\text{lb}_\text{f})(\text{s})^2}$$

$$= -361\,000 - 300\,000 = -661\,000(\text{ft lb}_\text{f})$$

o anche $$Q = \frac{-661\,000(\text{ft lb}_\text{f})}{778(\text{ft lb}_\text{f})/(\text{Btu})} = -850(\text{Btu})$$

o ancora $$Q = -661\,000(\text{ft lb}_\text{f}) \times 1{,}356(\text{J})/(\text{ft lb}_\text{f}) = -896\,200(\text{J})$$

Il segno meno indica che la quantità di calore fluisce dal sistema all'esterno, come era implicito nella domanda iniziale.

1.16. Un recipiente rigido, che si comporta come un perfetto isolante termico ed ha una capacità termica trascurabile, è diviso da un setto in due parti diseguali A e B. Diverse quantità dello stesso gas perfetto sono contenute nelle due parti del recipiente. Le condizioni iniziali di temperatura, pressione e volume totale sono note per ambedue le parti del recipiente, come è mostrato in fig. 1-7.

P_A, T_A, V_A^t	P_B, T_B, V_B^t

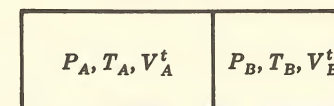



Fig. 1-7

Trovare le espressioni della temperatura T e della pressione P di equilibrio, raggiunte dopo che il setto è stato rimosso. Supporre che C_V, il calore specifico molare del gas, sia costante e che la trasformazione sia adiabatica.

Il recipiente è rigido, quindi le forze esterne che agiscono sul suo contenuto (il sistema) non subiscono spostamenti e $W = 0$. Inoltre il processo è adiabatico e di conseguenza $Q = 0$. In definitiva dal primo principio si deduce che l'energia interna totale del gas contenuto nel recipiente rimane costante, il che si esprime con l'equazione

$$\Delta U_A^t + \Delta U_B^t = 0$$

dove i due termini si riferiscono rispettivamente alle quantità di gas inizialmente presenti nelle due parti del recipiente. Per un gas perfetto con calore specifico costante

$$\Delta U^t = nC_V\,\Delta T$$

e quindi l'equazione di conservazione si può scrivere

$$n_A C_V(T - T_A) + n_B C_V(T - T_B) = 0 \qquad (1)$$

o anche $$n_A(T - T_A) + n_B(T - T_B) = 0 \qquad (2)$$

dove n_A e n_B sono i numeri di moli del gas inizialmente presenti nelle parti A e B del recipiente. La legge dei gas perfetti, applicata separatamente ai due compartimenti nelle condizioni iniziali, fornisce

$$n_A = \frac{P_A V_A^t}{RT_A} \quad \text{e} \quad n_B = \frac{P_B V_B^t}{RT_B} \qquad (3)$$

le quali, combinate con la (2) risolta rispetto a T, conducono direttamente alla

$$T = T_A T_B \left(\frac{P_A V_A^t + P_B V_B^t}{P_A V_A^t T_B + P_B V_B^t T_A} \right) \qquad (4)$$

Applicando la legge dei gas perfetti allo stato finale del sistema si ottiene la pressione

$$P = \frac{nRT}{V^t} = \frac{(n_A + n_B)RT}{V_A^t + V_B^t}$$

e sostituendo poi n_A e n_B mediante la (*3*) e T mediante la (*4*) si ottiene, dopo qualche semplificazione,

$$P = \frac{P_A V_A^t + P_B V_B^t}{V_A^t + V_B^t}$$

Quest'ultimo risultato può essere ritrovato per una via del tutto differente. Si moltiplichi la (*1*) per C_P/C_V:

$$n_A C_P(T - T_A) + n_B C_P(T - T_B) = 0$$

per un gas perfetto con calori specifici costanti si ha $\Delta H^t = nC_P \Delta T$, e quindi l'equazione precedente può essere scritta

$$\Delta H_A^t + \Delta H_B^t = 0$$

Si può ora sottrarre membro a membro l'equazione precedente dalla equazione di conservazione originaria $\Delta U_A^t + \Delta U_B^t = 0$:

$$\Delta H_A^t - \Delta U_A^t + \Delta H_B^t - \Delta U_B^t = 0$$

Inoltre dalla definizione dell'entalpia si ha in ogni caso che $\Delta H^t - \Delta U^t = \Delta(PV^t)$ e quindi

$$\Delta(PV^t)_A + \Delta(PV^t)_B = 0 \quad \text{ovvero} \quad PV_A^t - P_A V_A^t + PV_B^t - P_B V_B^t = 0$$

da cui si ricava l'espressione di P già ottenuta prima.

1.17. Nell'esempio 1.10 si era ricavata l'equazione che lega T e V di un gas perfetto con calori specifici costanti sottoposto ad un processo adiabatico e reversibile di compressione o di espansione. Ricavare l'espressione analoga che collega T e P.

Si parte di nuovo dalla (*1.5*) applicata ad un processo adiabatico:

$$dU = -\delta W = -P\,dV$$

Poiché il gas è perfetto $dU = C_V\,dT$ e quindi

$$C_V\,dT = -P\,dV$$

Nell'esempio 1.10 si era eliminata la P per mezzo della legge dei gas perfetti; ora occorre invece eliminare dV. Poiché $V = RT/P$

$$dV = \frac{-RT}{P^2}dP + \frac{R}{P}dT$$

e quindi

$$C_V\,dT = -P\left[\frac{-RT}{P^2}dP + \frac{R}{P}dT\right] = RT\frac{dP}{P} - R\,dT$$

In virtù della (*1.14*) $C_V + R = C_P$ da cui risulta

$$C_P\,dT = RT\frac{dP}{P}$$

o anche

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_P}\frac{dP}{P} = \left(\frac{C_P - C_V}{C_P}\right)\frac{dP}{P}$$

Se nel termine in parentesi si divide per C_V il numeratore e il denominatore

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)\frac{dP}{P}$$

e integrando si ottiene finalmente

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\ln\frac{P_2}{P_1} \quad \text{ovvero} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

1.18. Un cilindro rigido contiene un pistone "fluttuante", libero di muoversi senza attriti dentro il cilindro. Inizialmente il cilindro è diviso in due parti uguali dal pistone e ciascuna delle due parti contiene 1(lb mole) dello stesso gas ideale a 40(°F) e 1(atm). Un riscaldatore a resistenza elettrica viene installato nella porzione A del cilindro, come è mostrato nella fig. 1-8, e ad esso viene somministrata energia in modo che la temperatura della porzione A cresce lentamente sino a 340(°F). Se il recipiente e il pistone sono perfetti isolanti termici e sono dotati di capacità termica trascurabile, calcolare la quantità di calore fornita al sistema dalla resistenza. I calori specifici sono costanti e valgono

$$C_V = 3\text{(Btu)/(lb mole)(°F)} \quad \text{e} \quad C_P = 5\text{(Btu)/(lb mole)(°F)}.$$

Si può scrivere il primo principio per il sistema costituito dall'intero contenuto del cilindro:

$$\Delta U^t = Q - W$$

Non ci sono spostamenti delle forze esterne, $W = 0$ e quindi

$$Q = n_A\,\Delta U_A + n_B\,\Delta U_B$$

Inoltre $n_A = n_B = 1$, e per un gas perfetto con calore specifico costante $\Delta U = C_V\,\Delta T$; ne deriva che

A B

Fig. 1-8

$$Q = C_V\,\Delta T_A + C_V\,\Delta T_B = C_V(\Delta T_A + \Delta T_B) \tag{1}$$

In questa equazione ΔT_A è fornita dai dati del problema, ma ΔT_B è incognita e deve essere ricavata. Mentre ad A viene somministrato calore, la temperatura e la pressione del gas che sta in A aumentano e il gas si espande, spingendo il pistone verso destra. Il gas in B viene compresso e il processo è adiabatico in quanto il pistone e il cilindro non sono conduttori e hanno capacità termica trascurabile. E' inoltre accettabile l'ipotesi di reversibilità poiché il pistone è senza attriti e il processo è lento. Per una compressione adiabatica e reversibile di un gas perfetto a calore specifico costante si era ricavato nel problema 1.17

$$\frac{T_{B_2}}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{2}$$

Si noti che per P non è necessaria nessuna lettera ad indice perché la pressione è sempre uniforme in tutto il cilindro. Il volume totale V^t del cilindro è costante ed è dato dalla legge dei gas perfetti, la quale si può applicare sia per le condizioni iniziali che per quelle finali:

$$V^t = (n_A + n_B)RT_1/P_1 \quad \text{(condizioni iniziali)}$$

$$V^t = (n_A RT_{A_2} + n_B RT_{B_2})/P_2 \quad \text{(condizioni finali).}$$

Eguagliando le due espressioni e ponendo $n_A = n_B = 1$, si ottiene

$$2\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_{A_2}}{T_1} + \frac{T_{B_2}}{T_1} \tag{3}$$

Combinando la (*2*) e la (*3*) si ha poi

$$2\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_{A_2}}{T_1} + \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

da cui il rapporto P_2/P_1 può essere calcolato per tentativi.

$$T_{A_2} = 340 + 460 = 800\text{(R)}, \quad T_1 = 40 + 460 = 500\text{(R)}, \quad \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{5/3 - 1}{5/3} = 0{,}4$$

e quindi

$$2\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{800}{500} + \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{0,4} \quad \text{da cui si ricava } P_2/P_1 = 1{,}367$$

Si può ora ricavare T_{B_2} dalla (*2*):

$$T_{B_2} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 500\text{(R)} \times 1{,}367^{0,4} = 566{,}5\text{(R)} \quad \text{ovvero circa } 107\text{(°F)}$$

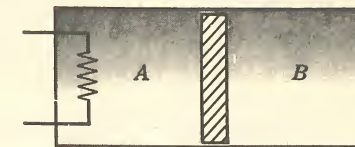
Infine dalla (*1*)

$$Q = 3[(340 - 40) + (107 - 40)] = 1100\text{(Btu)} \quad \text{ovvero } 1\,160\,500\text{(J)}$$

1.19. L'equazione fondamentale dell'idrostatica, che lega la pressione di un fluido alla profondità, è

$$dP = -\frac{\rho g}{g_c}dz$$

dove ρ è la densità locale (massa per unità di volume), g è l'accelerazione di gravità locale e z la quota rispetto ad un livello di riferimento. Partendo da questa equazione ricavare una espressione della pressione atmosferica in funzione dell'altezza sopra la superficie della terra.

Nel campo di temperatura e di pressione che qui interessa, l'aria si comporta sostanzialmente come un

gas perfetto, per cui $PV = RT$. La relazione fra la densità dell'aria ρ e il volume molare dell'aria V è $\rho = M/V$, dove M è il peso molecolare dell'aria. Sostituendo nell'equazione idrostatica

$$dP = -\frac{Mg}{Vg_c}dz$$

ed eliminando V con la legge dei gas perfetti si ottiene

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RTg_c}dz \qquad (1)$$

Per integrare questa equazione occorre conoscere come varia la temperatura dell'atmosfera con la quota. L'ipotesi più semplice è ritenere costante la T. In questo caso la (1) può essere integrata immediatamente:

$$\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0g_c}\int_0^z dz$$

da cui

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{Mgz}{RT_0g_c} \qquad (2)$$

o anche

$$P = P_0e^{-(Mgz)/(RT_0g_c)}$$

dove P_0 è la pressione al livello di riferimento a cui z è zero. Si noti che si è assunto g indipendente da z. L'equazione (2) è nota come equazione barometrica ed è applicabile a rigore solo se T non dipende da z. Questa condizione si realizza nella regione dell'atmosfera nota come stratosfera, a quota fra 36.000 e 80.000 piedi, mentre sotto i 36.000 piedi vi è un continuo movimento di grandi masse d'aria dall'alto al basso e viceversa; le masse d'aria si espandono e si raffreddano quando salgono, si comprimono e si scaldano quando scendono. Se si ritiene reversibile e adiabatico questo processo, la relazione fra P e T è data dalla

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\frac{dP}{P}$$

come si è visto nel problema 1.17. Se in quest'ultima equazione si elimina dP/P per mezzo della (1) e si ricava dT/dz, si ottiene

$$\frac{dT}{dz} = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\left(\frac{Mg}{Rg_c}\right) = K \qquad (3)$$

dove K è una costante poiché γ e g si ritengono indipendenti da T e da z. La (3) indica che il gradiente di temperatura non varia con l'altezza e le misure dimostrano che in sostanza le cose stanno così al di sotto di 36.000 piedi. L'integrazione della (3) fornisce l'equazione lineare $T = T_0 + Kz$, dove T_0 è la temperatura a $z = 0$. Sostituendo nella (1) si ha

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{Rg_c}\frac{dz}{(T_0+Kz)}$$

Si noti ora che dalla (3)

$$-\frac{Mg}{Rg_c} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)K$$

con quest'ultima sostituzione e integrando:

$$\int_{P_0}^{P}\frac{dP}{P} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)K\int_0^z\frac{dz}{(T_0+Kz)}$$

cioè

$$\ln\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)\ln\left(1+\frac{Kz}{T_0}\right) \qquad (4)$$

Si sono così ricavate due espressioni, la (2) e la (4), che sono relative ai due andamenti estremi fra i possibili per la temperatura dell'aria atmosferica. Se si scrive un'equazione empirica ma più generale per collegare la P e la T dell'atmosfera,

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{(\delta-1)/\delta}$$

dove δ è un numero compreso fra 1 e γ, allora quando $\delta = \gamma$ si ha il caso adiabatico e quindi la (4), mentre quando $\delta = 1$ si ha il caso isotermo e quindi la (2). La situazione reale è intermedia; le misure indicano il valore $\delta = 1{,}24$, e l'equazione della pressione atmosferica in funzione della quota ricalca la (4), ma con δ al posto di γ:

$$\ln\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\delta}{\delta-1}\right)\ln\left(1+\frac{Kz}{T_0}\right) \qquad (5)$$

dove

$$K = \frac{dT}{dz} = -\left(\frac{\delta-1}{\delta}\right)\left(\frac{Mg}{Rg_c}\right)$$

La tabella che segue riporta i valori, relativi a diverse quote, calcolati rispettivamente per mezzo delle tre equazioni (2), (4), (5).

z, piedi	P, atmosfere		
	(2)	(4), $\gamma = 1{,}40$	(5), $\delta = 1{,}24$
1 000	0,9658	0,9657	0,9657
3 000	0,9010	0,8996	0,9000
5 000	0,8405	0,8367	0,8380
10 000	0,7064	0,6935	0,6978
20 000	0,4990	0,4608	0,4740
30 000	0,3525	0,2900	0,3121

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

CONCETTI FONDAMENTALI (paragrafo 1.1)

1.20. A quale temperatura assoluta le scale di temperatura Celsius e Fahrenheit forniscono lo stesso valore numerico? *Risp.* 233,15(K) ≡ 419,67(R)

1.21. Il volt (V) e l'*ohm* (Ω) sono unità SI derivate. Un (V) è definito come la differenza di potenziale elettrico esistente fra due punti di un filo conduttore in cui fluisce una corrente costante di 1(A), quando la potenza dissipata fra questi due punti è 1(W). Un (Ω) è definito come la resistenza elettrica fra due punti di un conduttore quando una differenza di potenziale elettrico costante di 1(V) applicata ai due punti produce nel conduttore una corrente di 1(A), e nel conduttore non esiste alcuna forza elettromotrice. Esprimere il volt e l'ohm in termini delle unità SI *fondamentali*.

Risp. $1(\text{V}) = 1\frac{(\text{kg})(\text{m})^2}{(\text{s})^3(\text{A})}$, $1(\Omega) = 1\frac{(\text{kg})(\text{m})^2}{(\text{s})^3(\text{A})^2}$

1.22. Quali sono le unità SI *fondamentali* per ciascuna delle seguenti quantità fisiche?

(*a*) momento torcente (*d*) frequenza (*g*) lunghezza d'onda
(*b*) carica elettrica (*e*) quantità di moto (*h*) momento di inerzia
(*c*) peso molecolare (*f*) capacità elettrica (*i*) tensione superficiale

Risp. (*a*) $(\text{kg})(\text{m})^2/(\text{s})^2$ (*d*) $(\text{s})^{-1}$ (*g*) (m)
(*b*) (A)(s) (*e*) (kg)(m)/(s) (*h*) $(\text{kg})(\text{m})^2$
(*c*) (kg) (*f*) $(\text{A})^2(\text{s})^4/(\text{kg})(\text{m})^2$ (*i*) $(\text{kg})/(\text{s})^2$

LAVORO (paragrafi da 1.2 a 1.5)

1.23. (*a*) Un gas segue l'equazione di stato $P(V-b) = RT$, dove R è la costante universale dei gas e b è una costante tale che per ogni V sia $0 < b < V$. Ricavare un'espressione per il lavoro ottenuto dall'espan-

sione isoterma reversibile di una mole di questo gas da un volume iniziale V_i a un volume finale V_f. (*b*) Se il gas del quesito (*a*) fosse un gas ideale, lo stesso processo produrrebbe una quantità di lavoro maggiore o minore di quella precedente?

Risp. (*a*) $W = RT \ln\left(\frac{V_f - b}{V_i - b}\right)$ (*b*) minore

1.24. La fig. 1 9 mostra la relazione fra pressione e volume per un sistema PVT chiuso nel corso di un processo reversibile. Calcolare il lavoro fatto dal sistema per ciascuna delle tre trasformazioni 12, 23 e 31 per l'intero ciclo 1231.
Risp. $W_{12} = 19{,}43$(Btu), $W_{23} = -11{,}11$(Btu), $W_{31} = 0$, $W_{1231} = 8{,}32$(Btu)

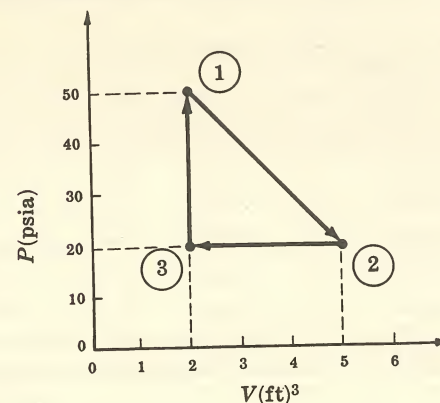



Fig. 1-9

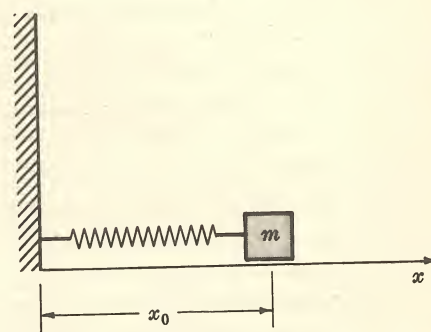



Fig. 1-10

1.25. Nell'esempio 1.4 la *deformazione naturale* ϵ è stata definita, in termini della lunghezza l di una barra soggetta a tensione assiale, per mezzo dell'equazione differenziale $d\epsilon = dl/l$. Analogamente la deformazione ϵ' può essere definita, *per gli scopi pratici*, dall'equazione $d\epsilon' = dl/l_0$, dove l_0 è la lunghezza iniziale della barra non deformata. Mostrare che ϵ e ϵ' sono legate dalla relazione $\epsilon = \ln(1 + \epsilon')$ e che le due misure della deformazione differiscono per meno dell'1% se ϵ' è minore di 0,02.

1.26. (*a*) Per una barra che non presenta deformazione permanente e per piccole deformazioni a temperatura costante, la tensione σ è proporzionale a ϵ. Si ha cioè $\sigma = E\epsilon$ dove E è una costante caratteristica del materiale. Dimostrare che il lavoro fatto quando la barra è deformata in modo reversibile da un carico assiale è dato dalla relazione $W = -VE\epsilon^2/2$, dove il volume V si è assunto costante. (*b*) Una bacchetta di ottone con diametro 1(cm) e lunghezza iniziale di 10(cm) subisce un allungamento reversibile di 0,01(cm). Calcolare il lavoro fatto sulla bacchetta se il volume rimane costante. Per l'ottone $E = 9 \times 10^{10}$(N)/(m)².   *Risp.* (*b*) $W = -0{,}35$(J)

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (paragrafi da 1.6 a 1.9)

1.27. In alcuni testi il primo principio della termodinamica per i sistemi chiusi, cioè l'equazione (*1.3*), è scritto $\Delta E = Q + W$. Spiegare la convenzione sul segno di W.
Risp. W è il lavoro fatto *sul* sistema *dall'*esterno.

1.28. (*a*) Mostrare che l'espressione *esatta* di g/g_c è

$$\frac{g}{g_c} = \frac{GM}{R^2\left(1 + \frac{z}{R}\right)}$$

dove g/g_c è definito come il coefficiente di mz da introdurre nell'espressione dell'energia potenziale gravitazionale $E_P = (g/g_c)mz +$ costante [vedere le equazioni (*5*) e (*6*) del problema 1.12]. (*b*) A quale distanza dalla superficie della Terra l'accelerazione g dovuta all'attrazione terrestre diventa un centesimo di quella esistente alla superficie della Terra? Il diametro della Terra è circa 7900 (miglia).
Risp. (*b*) 391.050(miglia)

1.29. Una massa m è collegata ad una molla, come in fig. 1-10. Quando è lasciato a se stesso, il sistema assume

la posizione della figura, dove x_0 è la posizione di equilibrio del baricentro. Se m viene spostata dalla posizione x_0, su di essa agisce una forza elastica di richiamo

$$F_e = -k\xi \qquad (1)$$

dove k è la costante della molla e ξ è lo spostamento ($\xi = x - x_0$). Il lavoro fatto da m contro la forza F_e può essere introdotto nell'equazione dell'energia meccanica trattando F_e come una forza di massa e procedendo come nei problemi 1.11 e 1.12.

(*a*) Quali sono le dimensioni di k nelle unità *fondamentali* SI?

(*b*) Mostrare che la convenzione contenuta nella (*1*), sul segno della forza, è consistente col sistema di coordinate adottato.

(*c*) Definire la funzione potenziale elastica Φ_e mediante la relazione $F_e = -d\Phi_e/d\xi$. Dimostrare che se l'energia potenziale elastica nella posizione di equilibrio si assume nulla, si ha $E_P = (k/2)\xi^2$.

(*d*) Dal punto (*c*) e dal problema 1.11 discende che il lavoro W_B fatto dal corpo m, che si allontana dalla posizione di equilibrio, contro la forza di massa F_e, è sempre positivo. Perché?

(*e*) Scrivere l'equazione dell'energia meccanica per la traslazione rettilinea di m, se nessuna forza oltre ad F_e agisce sulla massa. Si supponga nota l'energia *totale* E_T del sistema e si usi la relazione $u = dx/dt = d\xi/dt \equiv \dot{\xi}$.

Risp. (*a*) (kg)/(s)²
(*d*) Il lavoro è fatto dalla massa *sulla* molla sia nella compressione che nell'estensione
(*e*) $(m/g_c)\dot{\xi}^2 + k\xi^2 = 2E_T$

1.30. Uno sperimentatore propone di determinare i calori specifici dei liquidi per mezzo di un calorimetro di Joule. Questo strumento consiste di un contenitore isolato entro cui un agitatore a palette compie lavoro su di un liquido. Il calore specifico viene calcolato attraverso i valori misurati dell'aumento di temperatura del liquido e del lavoro fatto dall'agitatore. Per controllare questa ipotesi, lo sperimentatore esegue una prova preliminare su 10(g mole) di benzene, per il quale C_P vale 31,8(cal)/(g mole)(K). I valori misurati sono i seguenti:

Lavoro fatto dall'agitatore = 1500(cal)
Aumento di temperatura del liquido = 4(°C)

Se sia C_P che la pressione esercitata sul liquido rimangono costanti durante la prova, dimostrare che i risultati citati non sono consistenti con le ipotesi invocate e suggerire una diversa interpretazione dei fatti.
Risp. I dati non soddisfano il primo principio. La discrepanza potrebbe essere imputata ad una perdita di 228(cal) cedute all'esterno o ad un errore di misura; ad esempio un errore di 0,7(°C) sull'aumento di temperatura.

1.31. La fig. 1-11 illustra due processi reversibili a cui viene sottoposta una mole di un gas perfetto. Le curve T_a e T_b sono isoterme, le trasformazioni 23 e 56 sono isobare, mentre le 31 e 64 sono isocore (volume costante). Dimostrare che sia W che Q sono gli uguali per i due processi 1231 e 4564.

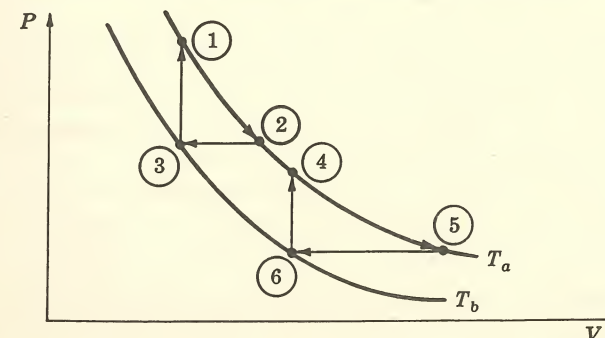



Fig. 1-11

1.32. Un pneumatico d'auto viene gonfiato a 25(psig) all'inizio di un viaggio. Dopo tre ore di guida veloce la pressione sale a 29(psig). Qual è la variazione di energia interna dell'aria del pneumatico corrispondente alle due misure di pressione? Si supponga che l'aria si comporti come un gas perfetto con calore specifico costante $C_V = 5(\text{Btu})/(\text{lb mole})(\text{R})$ e che il volume interno del pneumatico rimanga costante a $2(\text{ft})^3$.
Risp. $\Delta U^t = 3{,}73(\text{Btu})$

1.33. Un recipiente rigido perfettamente isolato, di volume totale V^t, è diviso in due parti da un setto di volume trascurabile. Una parte del recipiente contiene n moli di un gas perfetto con calori specifici costanti alla temperatura T_i, e nell'altra parte è stato fatto il vuoto. Supponendo che il setto si rompa, calcolare Q, W e ΔU per il processo che ne deriva, e calcolare la temperatura finale T_f e la pressione finale P_f del gas.
Risp. $Q = 0,\ W = 0,\ \Delta U = 0,\ T_f = T_i,\ P_f = nRT_i/V^t$

CAPITOLO 2

Il secondo principio della termodinamica

2.1 ENUNCIATI ASSIOMATICI DEL PRIMO E DEL SECONDO PRINCIPIO. ENTROPIA

Nel primo capitolo è stato rilevato che il concetto di energia è primitivo, così come è primitivo il primo principio che esprime la conservazione dell'energia. Il principio di conservazione ha avuto origine nella meccanica, dove viene applicato a corpi rigidi in assenza di attrito e viene scritto in termini di componenti energetiche esterne e di lavoro meccanico. Questo principio di conservazione dell'energia meccanica può essere direttamente verificato per via sperimentale e quindi essere ritenuto valido. Tale principio è inoltre direttamente in relazione con la seconda legge della dinamica di Newton. Sebbene teoricamente abbia richiesto un lungo periodo di tempo, non sembra oggi incontrare difficoltà l'estensione del principio di conservazione limitato della meccanica ad un principio di conservazione generalizzato della termodinamica. Il fatto fondamentale è il riconoscimento che il calore è una forma di energia e che la grandezza denominata energia interna è una proprietà intrinseca della materia. La giustificazione di quanto affermato è fornita dall'esperimento e dall'esperienza, ed ora che tutto ciò è definitivamente stabilito conviene, per semplicità, formalizzare i principi fondamentali della termodinamica con un gruppo di assiomi la cui validità è assunta per principio. Le numerose conseguenze che possono essere ottenute da questi assiomi mediante deduzioni matematiche formali sono state già ampiamente confrontate con i risultati sperimentali e non è più necessario che ogni studente ripercorra il cammino che ha condotto alla scoperta dei fondamenti della termodinamica. L'applicazione degli assiomi, di seguito presentati, alle situazioni abituali condurrà a risultati che facilmente saranno riconosciuti validi e nessun'altra giustificazione degli assiomi dovrebbe essere necessaria.

Gli enunciati formali necessari alla formulazione del primo principio della termodinamica sono costituiti dai due assiomi seguenti:

1° Assioma: Esiste una forma di energia, nota come energia interna U, che è una proprietà intrinseca di ogni sistema, legata funzionalmente alle grandezze misurabili che caratterizzano il sistema. Per un sistema chiuso, non in movimento, le variazioni di questa proprietà sono date da

$$\boxed{dU = \delta Q - \delta W} \qquad (1.5)$$

2° Assioma. (Primo principio della termodinamica): L'energia *totale* di ogni sistema e di ciò che lo circonda, considerati insieme, rimane costante.

Il primo assioma afferma l'esistenza di una funzione chiamata energia interna, e fornisce una relazione che la lega a grandezze misurabili. Questa equazione non definisce in alcun modo esplicitamente l'energia interna: *non esiste definizione.* Ciò che è fornito è un mezzo per calcolare le variazioni di questa funzione. I valori assoluti non sono noti. Il secondo assioma è conseguenza del primo ed è considerato come un principio fondamentale della scienza.

La natura pone una seconda limitazione a tutti i processi, e l'enunciato formale di ciò è fornito da due ulteriori assiomi:

3° Assioma: Esiste una proprietà chiamata *entropia* S, che è una proprietà intrinseca di ogni sistema, funzionalmente legata alle grandezze misurabili che caratterizzano il sistema. Per un processo reversibile le variazioni di questa proprietà sono date da

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{2.1}$$

4° Assioma (**Secondo principio della termodinamica**): La variazione di entropia di ogni sistema e di ciò che lo circonda, considerati insieme, è positiva e tende a zero per tutti i processi che approssimano le condizioni di reversibilità.

Il terzo assioma è analogo al primo nella sua forma e nel suo contenuto. Esso stabilisce, per la funzione entropia, ciò che il primo assioma stabilisce per l'energia interna, affermando la sua esistenza e fornendo una relazione che la lega a grandezze misurabili. Ancora non viene fornita una esplicita definizione. L'entropia costituisce un altro concetto primitivo. L'equazione (*2.1*) permette il calcolo delle variazioni di questa funzione, ma non ne permette la determinazione dei valori assoluti. Il quarto assioma chiaramente dipende dal terzo e costituisce naturalmente la sua motivazione. Il secondo principio della termodinamica è una legge di conservazione in riferimento ai soli processi reversibili, che sono sconosciuti in natura. Tutti i processi naturali comportano un aumento dell'entropia totale. L'espressione matematica del secondo principio è semplicemente

$$\Delta S_{tot} \geqq 0 \tag{2.2}$$

in cui l'indice sta per "totale" ed implica che siano considerati sia il sistema sia ciò che lo circonda. Il segno di uguaglianza si riferisce solo al caso limite dei processi reversibili.

Esempio 2.1. Dimostrare che tra due sorgenti termiche alle temperature T_H e T_C, con $T_H > T_C$, il flusso di calore si stabilisce dalla sorgente a temperatura più elevata verso la sorgente a temperatura inferiore.

Una sorgente termica è per definizione un corpo di capacità termica infinita, e la sua variazione di entropia è data dalla (*2.1*) indipendentemente dal senso dello scambio di calore. La ragione di ciò è che nessuna irreversibilità si verifica all'*interno* della sorgente e le variazioni nella sorgente dipendono soltanto dalla quantità di calore scambiata e non dal senso del flusso termico. Quando una certa quantità di calore viene fornita o sottratta alla sorgente termica, essa subisce una variazione finita di entropia *a temperatura costante*, e la (*2.1*) diventa:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Immaginiamo che una certa quantità di calore Q passi da una sorgente all'altra. L'entità di Q è la stessa per entrambe le sorgenti, ma Q_H e Q_C hanno segno opposto, in quanto il calore fornito ad una sorgente (considerato positivo) è calore sottratto all'altra (considerato negativo). Quindi:

$$Q_H = -Q_C$$

In base alla (*2.1*)
$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_C}{T_H} \quad \text{e} \quad \Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$$

Quindi
$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C = \frac{-Q_C}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = Q_C\left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C}\right)$$

In accordo con il secondo principio, (*2.2*), ΔS_{tot} deve essere positiva; pertanto

$$Q_C(T_H - T_C) > 0$$

Poiché in base all'enunciato del problema $T_H > T_C$, Q_C deve essere necessariamente positivo e deve quindi rappresentare il calore fornito alla sorgente termica alla temperatura T_C. In conclusione, il calore si propaga dalla sorgente a temperatura più elevata T_H alla sorgente a temperatura minore T_C; risultato che è completamente in accordo con l'esperienza.

L'esempio 2.1 riguarda una pura trasmissione del calore, per la quale la differenza di temperatura $T_H - T_C$ costituisce la forza motrice. Per tale processo, i nostri risultati mettono in evidenza che la ΔS_{tot} diventa zero solo per $T_H = T_C$. Ciò costituisce la condizione di equilibrio termico tra le due sorgenti di calore. La trasmissione del calore in condizioni di reversibilità si attua quando le due sorgenti sono caratterizzate da temperature che differiscono tra loro solo di quantità infinitesime.

Esempio 2.2. Che restrizioni pongono i principi della termodinamica alla produzione di lavoro mediante un sistema che scambi calore con le due sorgenti dell'esempio 2.1, ma che non subisca modificazioni? Tale sistema è noto come *macchina termica.*

Immaginiamo che il sistema scambi quantità di calore Q_H con la sorgente a T_H, e la quantità di calore Q_C con la sorgente a T_C. I simboli Q_H e Q_C sono riferiti alle sorgenti termiche ed il segno del loro valore numerico è quindi determinato dal senso dello scambio termico nei riguardi della sorgente. Così le variazioni di entropia delle sorgenti termiche sono date da

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} \quad \text{e} \quad \Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$$

Queste stesse quantità di calore riguardano anche il sistema o la macchina, ma hanno in questo caso segno opposto. Così verranno indicati con Q'_H e Q'_C i simboli degli scambi di calore in riferimento alla macchina, dove

$$Q_H = -Q'_H \quad \text{e} \quad Q_C = -Q'_C$$

La variazione totale di entropia corrispondente ad ogni processo costituito dalla macchina e dalle sorgenti termiche è

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S_{\text{macchina}}$$

Poiché la macchina non subisce modificazioni, l'ultimo termine è uguale a zero e si ha:

$$\Delta S_{tot} = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \tag{1}$$

Il primo principio nei riguardi della macchina assume la forma (*1.4*):

$$\Delta U = Q - W$$

dove ΔU è la variazione di energia interna della macchina, W è il lavoro effettuato dalla macchina e Q rappresenta lo scambio termico complessivo *riguardante la macchina*. Così

$$\Delta U_{\text{macchina}} = Q'_H + Q'_C - W$$

Ancora, poiché la macchina non subisce modificazioni, $\Delta U_{\text{macchina}} = 0$ e quindi

$$W = Q'_H + Q'_C = -Q_H - Q_C \tag{2}$$

Combinando la (*1*) e la (*2*) per eliminare Q_H, si ottiene

$$W = -T_H \Delta S_{tot} + Q_C\left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \tag{3}$$

Questa equazione è valida con due limitazioni. In primo luogo, si sta qui considerando un dispositivo in grado di effettuare lavoro o macchina, per cui W deve essere positivo con un valore limite pari a zero. A questo limite la macchina è completamente inefficiente, per cui il processo si riduce ad un semplice trasferimento termico tra le due sorgenti e la (*3*) si riduce al risultato dell'esempio 2.1.

Il secondo limite della (*3*) è rappresentato dal processo reversibile, per il quale ΔS_{tot} diventa zero in base al secondo principio e W raggiunge il valore massimo per determinati valori di T_H e T_C. In questo caso la (*3*) si riduce a

$$W = Q_C\left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \tag{4}$$

Da questo risultato è chiaro che per ottenere per W un valore finito positivo, Q_C deve essere anch'esso finito e positivo. Ciò significa che anche per il caso limite di operazione reversibile, è necessario che il calore Q_C sia *sottratto alla macchina* e *assorbito* dalla sorgente più fredda a temperatura T_C.

La combinazione delle relazioni (*2*) e (*4*) per eliminare dapprima W e quindi Q_C fornisce le seguenti due equazioni:

$$\frac{Q_C}{T_C} = \frac{-Q_H}{T_H} \tag{2.3}$$

e

$$\frac{W}{-Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{2.4}$$

Queste sono note come *equazioni di Carnot* e sono valide per ogni macchina termica reversibile operante tra due prefissati livelli di temperatura, o in altri termini per tutte le *macchine di Carnot.*

Le diverse quantità considerate in questo esempio sono mostrate schematicamente in fig. 2-1.

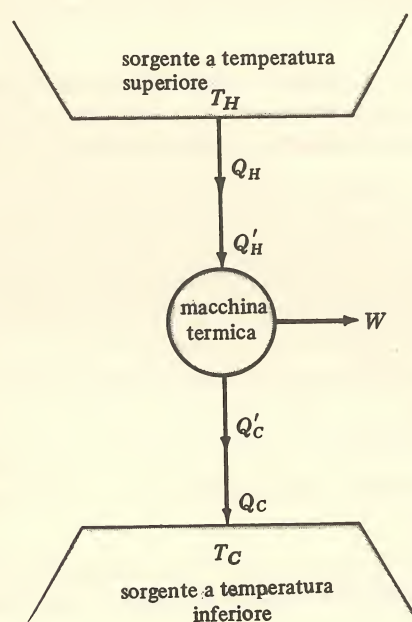



Fig. 2-1

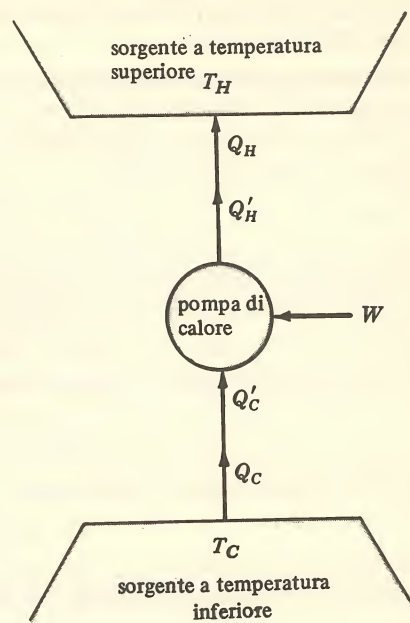



Fig. 2-2

2.2 MACCHINE TERMICHE E POMPE DI CALORE

Nelle relazioni (*2.3*) e (*2.4*), applicabili alle macchine di Carnot, le quantità Q si riferiscono alle sorgenti termiche e poiché Q_H rappresenta un numero negativo (calore sottratto alla sorgente), il segno meno davanti a Q_H lo rende un termine positivo. Le equazioni (*2.3*) e (*2.4*) sono normalmente scritte senza il segno meno, ed in questo caso la convenzione per i segni di Q non viene considerata, e tutti i termini Q rappresentano numeri positivi. Ciò si può forse meglio esprimere con l'aiuto del simbolo di valore assoluto:

$$\left|\frac{Q_C}{Q_H}\right| = \frac{T_C}{T_H} \tag{2.3a}$$

$$\left|\frac{W}{Q_H}\right| = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{2.4a}$$

L'equazione (*2.3a*) mostra che il rapporto tra la quantità di calore ceduta da una macchina termica di Carnot a T_C e la quantità di calore ricevuta a T_H è uguale al rapporto tra le due temperature assolute. Così il solo modo di rendere $|Q_C|$ uguale a zero è quello di cedere il calore ad una sorgente alla temperatura dello zero assoluto. Poiché non è naturalmente disponibile sulla terra alcuna sorgente con temperature che approssimano lo zero assoluto, non esistono mezzi pratici per far funzionare una macchina termica in modo che non debba cedere calore.

Questa osservazione è talmente fondamentale nei riguardi delle macchine termiche che il suo enunciato formale è spesso considerato come un'espressione alternativa del secondo principio della termodinamica. *E' impossibile costruire una macchina che, operando in un ciclo, non produca altro effetto che l'estrazione di calore da una sorgente e l'effettuazione di una equivalente quantità di lavoro*. Questo è l'enunciato del secondo principio dovuto a Kelvin-Planck.

Tutte le macchine termiche devono cedere parte del calore ricevuto, e le sorgenti termiche naturali disponibili per ricevere il calore ceduto sono l'atmosfera, i laghi, i fiumi, gli oceani. Le temperature di queste sorgenti sono dell'ordine di 300(K).

Le sorgenti termiche disponibili a temperatura T_H sono costituite da forni mantenuti ad alte temperature dalla combustione di combustibili fossili e da reattori nucleari mantenuti ad alta temperatura dalla fissione di elementi radioattivi. I componenti normali di tutti gli impianti di potenza stazionari che producono l'elettricità sono: una sorgente termica ad alta temperatura; una macchina termica, che può essere molto complessa; ed un pozzo termico per la cessione del calore di scarto, costituito dall'ambiente. Questa cessione di calore non utilizzabile all'ambiente non può essere evitata ed è responsabile di ciò che è noto come inquinamento termico. E' dunque una conseguenza del secondo principio della termodinamica.

L'equazione (*2.4a*) fornisce quella che è denominata *efficienza termica* η di una macchina termica di Carnot, cioè $|W|/|Q_H|$ è la frazione della quantità di calore $|Q_H|$ ricevuto dalla macchina che rappresenta il lavoro $|W|$, o meglio quella parte di $|Q_H|$ che nelle migliori condizioni può essere ottenuta come lavoro $|W|$. In pratica i valori di T_H sono dell'ordine di 600(K). Se usiamo questa cifra ed un valore di T_C = 300(K) nella relazione (*2.4a*) otteniamo:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{300}{600} = 0{,}5$$

come limite pratico dell'efficienza di conversione in lavoro del calore ricevuto da una macchina termica di Carnot. Questo valore non è raggiunto in pratica; le efficienze termiche sono comprese più comunemente tra 0,3 e 0,4, a causa delle irreversibilità.

Una macchina termica reversibile può essere fatta funzionare in senso inverso, può cioè funzionare come pompa di calore o come frigorifero, come è mostrato analiticamente in fig. 2-2. Le equazioni (*2.3a*) e (*2.4a*) sono valide anche per una pompa di calore di Carnot, in quanto tutte le quantità sono le stesse che intervengono in una macchina termica di Carnot operante tra gli stessi due livelli di temperatura. La sola differenza consiste nel fatto che i sensi dello scambio termico sono invertiti e del lavoro viene consumato anziché essere prodotto. Il lavoro viene impiegato per "pompare" il calore dalla sorgente termica alla temperatura inferiore T_C alla sorgente alla temperatura più elevata T_H. Le macchine frigorifere si basano su questo principio. La sorgente alla temperatura T_C è costituita dalla "cella fredda" o frigorifero e la sorgente alla temperatura T_H è costituita dall'ambiente esterno a cui viene fornito calore.

Il fatto che sia necessario del lavoro per produrre un effetto frigorifero costituisce ancora un'osservazione fondamentale, che può venire formalizzata mediante un altro enunciato negativo che può essere un'espressione del secondo principio della termodinamica: *E' impossibile costruire un congegno che, operando in un ciclo, non produca altro effetto che il passaggio del calore da un corpo più freddo ad un corpo più caldo*. Questo è noto come l'enunciato di Clausius del secondo principio.

Una grandezza importante per una pompa di calore o per una macchina frigorifera è data dal rapporto tra la quantità di calore sottratta alla temperatura inferiore ed il lavoro necessario $|Q_C|/|W|$. Questo rapporto è chiamato *coefficiente di utilizzazione*, o *effetto frigorifero specifico* ω, e si ottiene per una pompa di calore di Carnot dividendo la (*2.3a*) per la (*2.4a*):

$$\omega \equiv \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \tag{2.5}$$

Questa equazione fornisce il massimo valore possibile di ω corrispondente ad assegnati valori di T_C e T_H.

Esempio 2.3. Una cella frigorifera deve essere mantenuta ad una temperatura di −40(°F) in un giorno d'estate in cui la temperatura ambiente è di 80(°F). Per mantenere la cella frigorifera a −40(°F) è necessario sottrarre calore con un flusso di 70(Btu)/(min). Qual è il coefficiente di utilizzazione più elevato possibile del frigorifero, ed a quanto ammonta la minima potenza che occorre fornire al frigorifero?

Il coefficiente di utilizzazione massimo si ottiene quando la macchina frigorifera opera reversibilmente tra i livelli di temperatura $T_C = -40(°F) \equiv 420(R)$ e $T_H = 80(°F) \equiv 540(R)$ ed è dato dalla (*2.5*) nella forma:

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{420}{540 - 420} = 3{,}5$$

Poiché $|Q_C| = 70(\text{Btu})/(\text{min})$, la minima potenza richiesta è

$$|W| = \frac{70}{3{,}5} = 20{,}0(\text{Btu})/(\text{min})$$

ovvero
$$|W| = \frac{20{,}0(\text{Btu})/(\text{min}) \times 1055(\text{J})/(\text{Btu})}{60(\text{s})/(\text{min})} = 352(\text{J})/(\text{s}) \quad \text{o} \quad 352(\text{W})$$

Il calore ceduto all'ambiente alla temperatura T_H è dato dal primo principio, che in questo caso si scrive:

$$|Q_H| = |W| + |Q_C| = 20 + 70 = 90(\text{Btu})/(\text{min}) \quad \text{o} \quad 1582(\text{J})/(\text{s})$$

2.3 ENTROPIA DI UN GAS PERFETTO

Il primo principio per un sistema PVT chiuso è dato in forma differenziale dalla relazione (*1.5*): $dU = \delta Q - \delta W$. Ora, per un processo reversibile si può scrivere la (*2.1*) come $\delta Q = TdS$, ed inoltre la (*1.2*) fornisce $\delta W = PdV$. Combinando queste tre equazioni si ottiene:

$$\boxed{dU = T\,dS - P\,dV} \tag{2.6}$$

Questa è un'equazione del tutto generale che mette in relazione tra loro le proprietà di un sistema PVT chiuso, nonostante sia stata ottenuta in riferimento ad un processo reversibile. Allo scopo di derivare la precedente equazione è stato preso semplicemente in considerazione un processo particolarmente semplice, e si è suindi trovato che l'equazione risultante contiene soltanto proprietà del sistema e deve essere quindi indipendente dal particolare processo. Essa infatti rappresenta la *relazione fondamentale tra le proprietà* per i sistemi PVT chiusi e per i sistemi PVT di fissata composizione chimica, e tutte le altre relazioni tra le proprietà si possono ottenere da essa, come sarà mostrato nel prossimo capitolo.

Per il caso particolare di un gas perfetto, si ha dalla (*1.13*) che $dU = C_V dT$ e la (*2.6*) diventa

$$C_V dT = T\,dS - P\,dV$$

ovvero
$$dS = C_V\frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV$$

Tuttavia, in base alla legge dei gas perfetti $P/T = R/V$, e si ottiene

$$dS = C_V\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \quad \text{(gas perfetto)} \tag{2.7}$$

Questa equazione mette in evidenza che l'entropia di un gas perfetto è una funzione di T e di V, cioè $S = S(T, V)$. Se si integra la (*2.7*) si ottiene

$$S = \int C_V\frac{dT}{T} + R\ln V + S_0$$

in cui S_0 è una costante d'integrazione che non si ha modo di determinare. Tuttavia si avrà sempre a che fare con cambiamenti di stato, per i quali sono solo richiesti i valori di ΔS. L'operazione di sottrazione necessaria per ottenere ΔS elimina automaticamente S_0 dall'equazione. Il processo è equivalente all'integrazione della (*2.7*) tra i limiti:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V\frac{dT}{T} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{2.8}$$

L'equazione (*2.7*) può essere trasformata in un'equazione che esprime l'entropia di un gas perfetto in funzione di T e di P, cioè $S = S(T, P)$. Differenziando la $PV = RT$ e quindi dividendo per PV, si ottiene

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

Eliminando dV/V tra questa e la (*2.7*) ed utilizzando la relazione $C_V = C_P - R$, si trova:

$$dS = C_P\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \quad \text{(gas perfetto)} \tag{2.9}$$

e
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{2.10}$$

Esempio 2.4. Per un gas perfetto con capacità termiche costanti, le equazioni (*2.7*) e (*2.9*) possono essere integrate

$$S = C_V\ln T + R\ln V + S_0 \quad \text{e} \quad S = C_P\ln T - R\ln P + S_0'$$

in cui S_0 e S_0' sono costanti d'integrazione. Mostrare che una terza equazione di questo tipo è

$$S = C_V\ln P + C_P\ln V + S_0''$$

Tra i diversi modi di ottenere l'equazione richiesta, uno dei più semplici consiste nel partire dalla prima delle due precedenti equazioni, ed eliminare T per mezzo della legge dei gas perfetti. Questo procedimento fornisce

$$S = C_V\ln P + C_V\ln V - C_V\ln R + R\ln V + S_0$$

ma
$$C_V\ln V + R\ln V = (C_V + R)\ln V = C_P\ln V$$

e
$$S_0 - C_V\ln R = S_0''$$

La combinazione delle ultime tre equazioni fornisce il risultato desiderato. Notare che V rappresenta il volume *molare*.

Esempio 2.5. Derivare le equazioni della compressione od espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto a capacità termiche costanti in funzione di T e V, di T e P, e di P e V.

Per un processo reversibile $dS = \delta Q/T$. Se inoltre il processo è adiabatico, allora $\delta Q = 0$ e $dS = 0$. In altri termini un processo adiabatico reversibile avviene con entropia costante, cioè è *isoentropico*.

Se si pone dS uguale a zero nella (*2.7*), si ottiene

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$$

Per un gas perfetto $R = C_P - C_V$, e quindi

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_P - C_V}{C_V}\right)\frac{dV}{V} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}$$

in cui $\gamma = C_P/C_V$. L'integrazione a γ costante fornisce

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{o} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Lo stesso risultato era stato ottenuto nell'esempio 1.10 con un procedimento diverso. Una forma equivalente è

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

Trattando la (*2.9*) in modo analogo, si ottiene

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{o} \quad \frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{costante}$$

Se si uguagliano le due ultime espressioni ottenute per T_2/T_1, si ottiene:

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{o} \quad PV^{\gamma} = \text{costante}$$

Esempio 2.6. Mostrare che per un gas perfetto con capacità termiche costanti, la pendenza di una curva nel piano PV rappresentante un processo adiabatico reversibile è negativa ed è inoltre caratterizzata da un valore assoluto maggiore rispetto alla pendenza di una curva isoterma nello stesso piano e per gli stessi valori di P e V.

E' stato mostrato nell'esempio 2.5 che per un processo adiabatico reversibile (cioè isoentropico), la relazione tra P e V è data da

$$PV^{\gamma} = k \quad \text{ovvero} \quad P = kV^{-\gamma}$$

dove k è una costante. Differenziando questa equazione, si ottiene

$$\frac{dP}{dV} = k(-\gamma)V^{-\gamma-1} = -\gamma(kV^{-\gamma})(V^{-1})$$

ovvero
$$\frac{dP}{dV} = -\gamma\frac{P}{V} \quad \text{(isoentropica)}$$

Poiché γ, P e V sono tutti positivi, dP/dV è negativo.

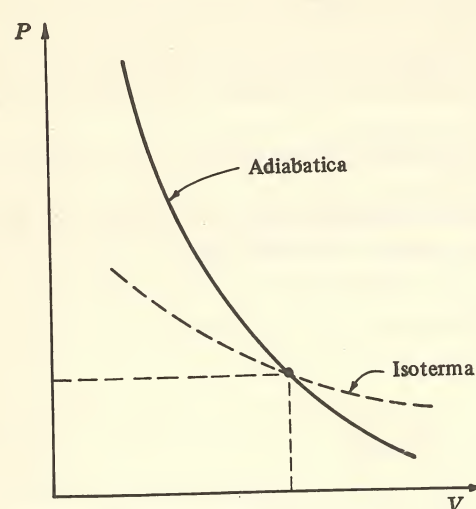
Per un'isoterma:
$$PV = RT \quad \text{o} \quad P = RTV^{-1}$$

Differenziando si ottiene
$$\frac{dP}{dV} = RT(-1)(V^{-2}) = -(RTV^{-1})V^{-1}$$

ovvero
$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \quad \text{(isoterma)}$$

Ancora la pendenza dP/dV è negativa, ma poiché $\gamma > 1$, la curva adiabatica reversibile (isoentropica) è caratterizzata da una pendenza negativa maggiore, in valore assoluto, di quella della curva isoterma passante per lo stesso punto. Ciò è illustrato nella fig. 2-3.

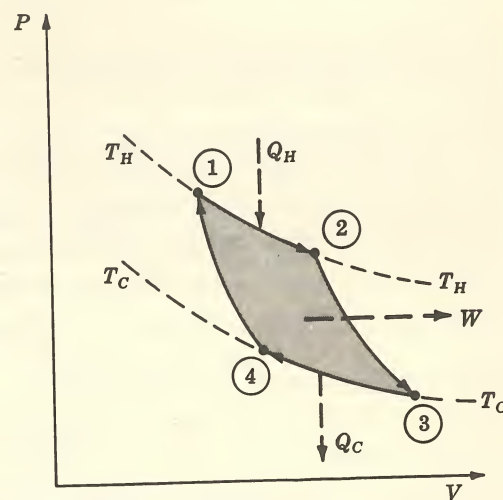
Fig. 2-3

Fig. 2-4

2.4 CICLO DI CARNOT PER UN GAS PERFETTO

Lo scopo che ci si propone ora è quello di determinare la forma del ciclo, in un diagramma PV, che sarebbe effettuato da un gas perfetto in un sistema cilindro con pistone funzionante come macchina termica di Carnot tra le sorgenti termiche alle temperature T_H e T_C.

Il gas perfetto nel sistema cilindro con pistone è il fluido evolvente di una macchina termica. Poiché la macchina deve essere in grado di funzionare con continuità e non deve subire alcun cambiamento permanente, essa deve ritornare periodicamente nel suo stato iniziale, cioè deve operare secondo un ciclo. Dato che il gas perfetto nella macchina subisce dei cambiamenti di stato, esso acquisterà una serie di valori di P e V e questi individuano un ciclo chiuso in un diagramma PV.

Se la macchina è reversibile, deve acquistare il calore Q_H dalla sorgente calda alla temperatura T_H, e *solo* a T_H, e deve cedere il calore Q_C alla sorgente fredda alla temperatura T_C, e *solo* a T_C. Ciò significa che la trasmissione del calore può avvenire solo alle temperature T_H e T_C. Quindi le trasformazioni del ciclo, durante le quali si effettuano gli scambi termici, devono essere isoterme, sia a T_H che a T_C, e tutte le altre trasformazioni devono rappresentare dei processi adiabatici tra queste due temperature. La sola combinazione possibile delle precedenti trasforma-

zioni che rappresenti un ciclo in grado di fornire lavoro, è mostrata in fig. 2-4, che illustra un *ciclo di Carnot* per un gas perfetto.

Nel punto 1 il sistema è in equilibrio termico con la sorgente calda a T_H, ed il pistone è al limite inferiore della sua corsa. Il gas può ora espandere reversibilmente e isotermicamente lungo la trasformazione 1 → 2. Durante questa trasformazione il calore Q_H viene fornito al gas per compensare il lavoro effettuato. Nel punto 2 il sistema è isolato da entrambe le sorgenti termiche ed il gas si espande reversibilmente ed adiabaticamente secondo la trasformazione 2 → 3. Come è stato mostrato nell'esempio 2.6, la curva 2 → 3 è più ripida della curva 1 → 2 ed il sistema si porta lontano dall'isoterma T_H, e termina sull'isoterma T_C. Nel punto 3 si stabilisce l'equilibrio con la sorgente fredda a T_C e secondo una compressione isoterma reversibile lungo la curva 3 → 4 il pistone ritorna verso la sua posizione iniziale. Il lavoro effettuato sul gas durante questa trasformazione è compensato dalla sottrazione di calore Q_C. Questa trasformazione termina in un punto tale che mediante una compressione adiabatica reversibile viene completato il ciclo secondo la curva 4 → 1.

Il ciclo costituito dalle trasformazioni sopra descritte racchiude l'area ombreggiata della fig. 2-4, area che rappresenta $\int P\,dV$ sull'intero ciclo, ed è il lavoro netto della macchina per un ciclo completo. Questo lavoro netto è la somma dei lavori che intervengono nelle varie trasformazioni:
$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

I processi 2 → 3 e 4 → 1 sono adiabatici e per essi il primo principio e la relazione (*1.13*) per un gas perfetto forniscono:
$$W_{23} = -\Delta U_{23} = -\int_{T_H}^{T_C} C_V\,dT$$

e
$$W_{41} = -\Delta U_{41} = -\int_{T_C}^{T_H} C_V\,dT = \int_{T_H}^{T_C} C_V\,dT$$

Evidentemente i lavori W_{23} e W_{41} sono uguali numericamente ma di segno opposto. Quindi essi si eliminano, e
$$W = W_{12} + W_{34}$$

I termini a secondo membro si riferiscono a processi isotermi e poiché il gas è perfetto, non vi è variazione di energia interna. Continuando in questo caso, il primo principio si riduce a
$$Q_{12} = W_{12} \quad \text{e} \quad Q_{34} = W_{34}$$

Impiegando il risultato dell'esempio 1.4 per il lavoro di un processo isotermo reversibile, si ottiene
$$Q_H = Q_{12} = W_{12} = RT_H \ln\frac{P_1}{P_2} \quad \text{e} \quad Q_C = Q_{34} = W_{34} = RT_C \ln\frac{P_3}{P_4}$$

Quindi
$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}\,\frac{\ln(P_3/P_4)}{\ln(P_1/P_2)}$$

Inoltre dall'esempio 2.5 si ha
$$\frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad \text{e} \quad \frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{P_1}{P_4}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Quindi
$$P_2/P_3 = P_1/P_4 \quad \text{o} \quad P_1/P_2 = P_4/P_3$$

Si ottiene infine
$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H}$$

che è la (*2.3*). Scrivendola in termini di valori assoluti, si ottiene la (*2.3a*):
$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$

La combinazione con l'equazione del primo principio per il ciclo,

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

conduce immediatamente alla (*2.4a*):

$$\frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Il fatto che vengano ritrovate le espressioni fondamentali (*2.3a*) e (*2.4a*) in base alla considerazione delle proprietà di un gas perfetto, che è il fluido evolvente di una macchina termica di Carnot, significa che la temperatura usata nella legge dei gas perfetti è consistente con la temperatura assoluta usata nella (*2.1*), la relazione di base che collega l'entropia con grandezze misurabili. Ciò era stato finora implicitamente assunto, ma si è ora stabilita la connessione formale.

Sono possibili molti processi ciclici che non operano secondo un ciclo di Carnot. Esempi sono il ciclo Otto dei motori a benzina ed il ciclo Diesel. Ogni processo ciclico reversibile è soggetto allo stesso tipo di analisi termodinamica esaminata per il ciclo di Carnot.

Esempio 2.7. Ricavare un'espressione per l'efficienza termica di una macchina termica reversibile operante secondo il ciclo Otto con un gas perfetto a capacità termiche costanti come fluido evolvente.

Il ciclo Otto è costituito da due trasformazioni a volume costante, durante le quali vengono effettuati gli scambi termici, collegate da due adiabatiche, come è mostrato nella fig. 2-5.

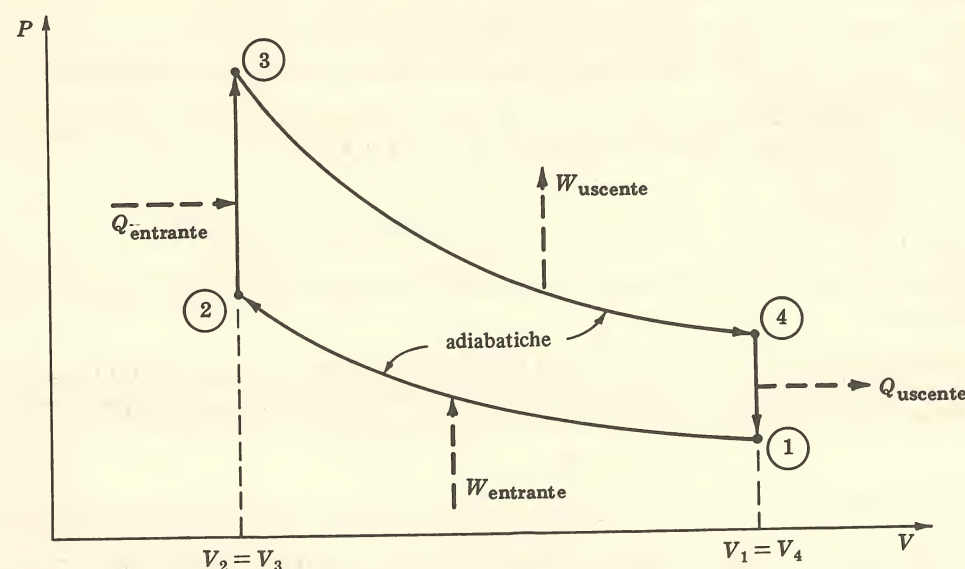



Fig. 2-5

Per le varie trasformazioni del ciclo si ha:

trasf. 1 → 2:	$Q_{12} = 0$	$W_{12} = -\Delta U_{12} = -C_V(T_2 - T_1)$
trasf. 2 → 3:	$W_{23} = 0$	$Q_{23} = \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2)$
trasf. 3 → 4:	$Q_{34} = 0$	$W_{34} = -\Delta U_{34} = -C_V(T_4 - T_3)$
trasf. 4 → 1:	$W_{41} = 0$	$Q_{41} = \Delta U_{41} = C_V(T_1 - T_4)$

L'efficienza termica del ciclo è definita da

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{entrante}} = \frac{W_{12} + W_{34}}{Q_{23}} = \frac{-C_V(T_2 - T_1) - C_V(T_4 - T_3)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Poiché le trasformazioni 1 → 2 e 3 → 4 rappresentano processi adiabatici reversibili, si può scrivere (vedi es. 2.5):

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

Inoltre, $V_2 = V_3$ e $V_1 = V_4$, e quindi i secondi membri delle precedenti equazioni sono uguali. In conclusione

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad \text{e} \quad T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2}$$

L'eliminazione di T_4 nell'equazione di η fornisce

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{ovvero} \quad \eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

La quantità V_1/V_2 è denominata *rapporto di compressione* r, e questo fornisce un'ulteriore espressione dell'efficienza termica:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

Chiaramente η aumenta all'aumentare di r, ma η diventa uguale a 1 solo per $r \to \infty$.

2.5 ENTROPIA ED EQUILIBRIO

Nella formulazione matematica del secondo principio

$$\Delta S_{tot} \geq 0 \cdot$$

l'indice sta per "totale" e indica che occorre prendere in considerazione sia il sistema sia il suo esterno. Un'espressione alternativa rende questo fatto esplicito:

$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{esterno} \geq 0$$

Il primo principio può essere analogamente espresso nella forma

$$\Delta E_{sistema} + \Delta E_{esterno} = 0$$

dove E rappresenta l'energia in generale.

Un sistema *isolato* è un sistema che non ha alcuna connessione con l'ambiente esterno, e le modificazioni che avvengono nel sistema non hanno effetto sull'esterno. In questo caso è necessario considerare solo il sistema e le nostre equazioni diventano

$$\Delta S_{sistema} \geq 0$$

$$\Delta E_{sistema} = 0$$

Per un sistema isolato l'energia totale è costante e l'entropia può solo aumentare o al limite rimanere costante.

Se il sistema è in uno stato di equilibrio, le sue proprietà, entropia inclusa, non subiscono variazioni. Quindi l'uguaglianza $\Delta S_{sistema} = 0$ implica che l'equilibrio è stato raggiunto, mentre la disuguaglianza $\Delta S_{sistema} > 0$ implica un'evoluzione verso la condizione di equilibrio. Poiché l'entropia di un sistema può solo *aumentare*, ciò significa che lo stato di equilibrio di un sistema isolato è caratterizzato da un valore massimo dell'entropia rispetto a tutte le variazioni possibili. La condizione matematica per questo massimo è

$$dS_{sistema} = 0 \text{ (sistema isolato)}$$

Esempio 2.8. Si consideri un cilindro chiuso da entrambe le parti e contenete un gas suddiviso in due parti tramite un pistone, come indicato nella fig. 2-6. Si supponga che il cilindro sia un perfetto isolante termico, così da isolare il sistema che contiene. Il pistone è un conduttore termico e può essere immaginato privo di attrito. Nelle condizioni di equilibrio, che relazione esiste tra P_1 e P_2 e tra T_1 e T_2?

Poiché il sistema è isolato, si può applicare ad esso il criterio di equilibrio $dS_{sistema} = 0$. Per fare ciò, è necessario disporre di espressioni per dS_1^t e dS_2^t, e queste possono essere ottenute dalla relazione (*2.6*) tra le proprietà, risolta rispetto a dS. Così

$$dS_1^t = \frac{dU_1^t}{T_1} + \frac{P_1}{T_1}dV_1^t \qquad dS_2^t = \frac{dU_2^t}{T_2} + \frac{P_2}{T_2}dV_2^t$$

Fig. 2-6

La somma di questi termini fornisce $dS_{sistema}$:

$$dS_{sistema} = \frac{dU_1^t}{T_1} + \frac{dU_2^t}{T_2} + \frac{P_1}{T_1}dV_1^t + \frac{P_2}{T_2}dV_2^t$$

Poiché il sistema è isolato e non vi sono variazioni di energia cinetica o potenziale, la sua energia interna è costante. Così pure il suo volume. Quindi

$$dU_2^t = -dU_1^t \quad \text{e} \quad dV_2^t = -dV_1^t$$

e si può scrivere per l'equilibrio

$$dS_{sistema} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1^t + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV_1^t = 0$$

Si tratta ora di rendere valida questa equazione per tutte le variazioni immaginabili delle variabili indipendenti U_1^t e V_1^t. Chiaramente i coefficienti di dU_1^t e dV_1^t debbono essere uguali a zero. Quindi

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0$$

Da queste, è ovvio che per l'equilibrio

$$T_1 = T_2 \quad \text{e} \quad P_1 = P_2$$

Questa risposta era evidente fin dall'inizio. Il punto importante è che in base al criterio astratto di equilibrio qui considerato si sia ottenuto un risultato che si conosceva come corretto. Tale criterio quindi può essere pure applicato a problemi non banali.

PROBLEMI RISOLTI

MACCHINE TERMICHE E POMPE DI CALORE (paragrafi 2.1 e 2.2)

2.1. (*a*) Una macchina termica reversibile opera tra una sorgente termica a $T_1 = 1200$(R) ed un'altra sorgente termica a $T_2 = 500$(R). Se vengono fornite alla macchina termica 100(Btu) dalla sorgente a T_1, quanto lavoro può essere effettuato dalla macchina? (*b*) La macchina potrebbe produrre un lavoro maggiore se la temperatura della sorgente fredda fosse abbassata a 400(R). Qualcuno propone di mantenere una "cella fredda" a 400(R) e di asportare il calore dalla "cella fredda" tramite una pompa di calore reversibile che scarichi il calore alla sorgente originate a $T_2 = 500$(R). Lo schema è rappresentato in fig. 2-7. Se $Q_1 = 100$(Btu), valutare il lavoro *netto* W del processo e confrontare il risultato con la risposta relativa alla parte (*a*).

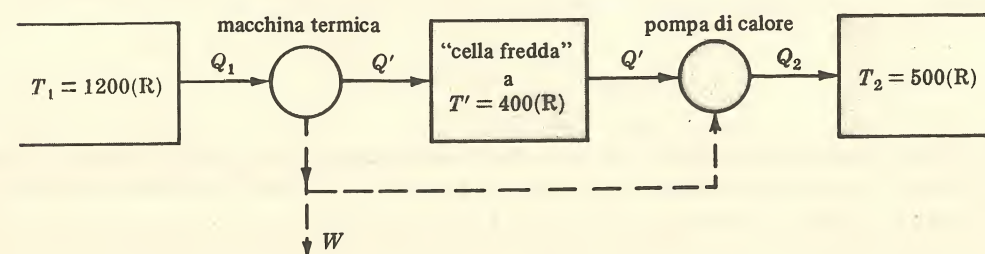



Fig. 2-7

(*a*) Mediante la (*2.4a*) $\quad \dfrac{|W|}{|Q_1|} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1} = 1 - \dfrac{500}{1200} = 0{,}5833$

Quindi $\quad |W| = 0{,}5833|Q_1| = 58{,}33(\text{Btu})$ ovvero 61.540(J)

(*b*) Il risultato deve essere uguale a quello della parte (*a*), in quanto il processo rappresentato è solo un po' più complicato, ma interamente equivalente: si tratta infatti di una macchina termica funzionante reversibilmente tra le stesse due temperature come per la macchina nella parte (*a*). Se è tuttavia necessaria una prova, si può fornire nel modo seguente. Il lavoro netto W è uguale alla differenza tra il lavoro totale della macchina termica ed il lavoro consumato dalla pompa di calore:

$$W = |W|_{macchina} - |W|_{pompa\ di\ calore} \tag{1}$$

Per la macchina, la (*2.4a*) diventa

$$|W|_{macchina} = |Q_1|\left(1 - \frac{T'}{T_1}\right) = \frac{|Q_1|}{T_1}(T_1 - T') \tag{2}$$

Applicando la (*2.5*) alla pompa di calore, si ottiene

$$|W|_{pompa\ di\ calore} = \frac{|Q'|}{T'}(T_2 - T') \tag{3}$$

Quindi $\quad W = \dfrac{|Q_1|}{T_1}(T_1 - T') - \dfrac{|Q'|}{T'}(T_2 - T')$

Inoltre, la (*2.3a*) applicata alla macchina fornisce

$$|Q'| = |Q_1|\frac{T'}{T_1}$$

da cui si ottiene

$$W = \frac{|Q_1|}{T_1}(T_1 - T') - \frac{|Q_1|}{T_1}(T_2 - T') = |Q_1|\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)$$

formula impiegata nella parte (*a*).

2.2. Per effetto termoelettrico si raffredda un piccolo frigorifero e si scarica il calore nell'ambiente a 25(°C). La potenza elettrica massima per cui il sistema è progettato è 100(W). Il carico termico del frigorifero (cioè il calore che penetra attraverso le pareti e che deve essere asportato per effetto termoelettrico) è di 350(J)/(s). Qual è la più bassa temperatura che si può mantenere nel frigorifero?

Il sistema termoelettrico è una pompa di calore, soggetta alle stesse limitazioni termodinamiche come ogni altra pompa di calore. La temperatura più bassa si raggiunge quando il sistema opera reversibilmente alla massima potenza. Per una pompa di calore reversibile, si ha dalla (*2.5*)

$$\left|\frac{W}{Q_C}\right| = \frac{T_H}{T_C} - 1 \quad \text{o} \quad T_C = \frac{T_H}{\left|\frac{W}{Q_C}\right| + 1}$$

Sostituendo, si ottengono i seguenti valori

$$T_H = 25 + 273 = 298(\text{K}) \qquad W = 100(\text{W}) = 100(\text{J})/(\text{s}) \qquad Q_C = 350(\text{J})/(\text{s})$$

In conclusione $\quad T_C = \dfrac{298(\text{K})}{\frac{100}{350} + 1} = 232(\text{K})$ ovvero -41(°C)

2.3. Una cucina è provvista di un frigorifero standard e di un condizionatore d'aria da finestra. Perché il frigorifero scalda la cucina, mentre il condizionatore d'aria la raffredda?

Sia il frigorifero che il condizionatore d'aria sono pompe di calore, ed entrambi operano molto probabilmente sullo stesso principio e sono meccanicamente molto simili. La differenza consiste nel fatto che

il calore scaricato dal frigorifero entra nella stanza (normalmente attraverso serpentine poste sul retro del frigorifero), mentre il condizionatore d'aria scarica il calore al di fuori della finestra. La situazione è illustrata nella fig. 2-8.

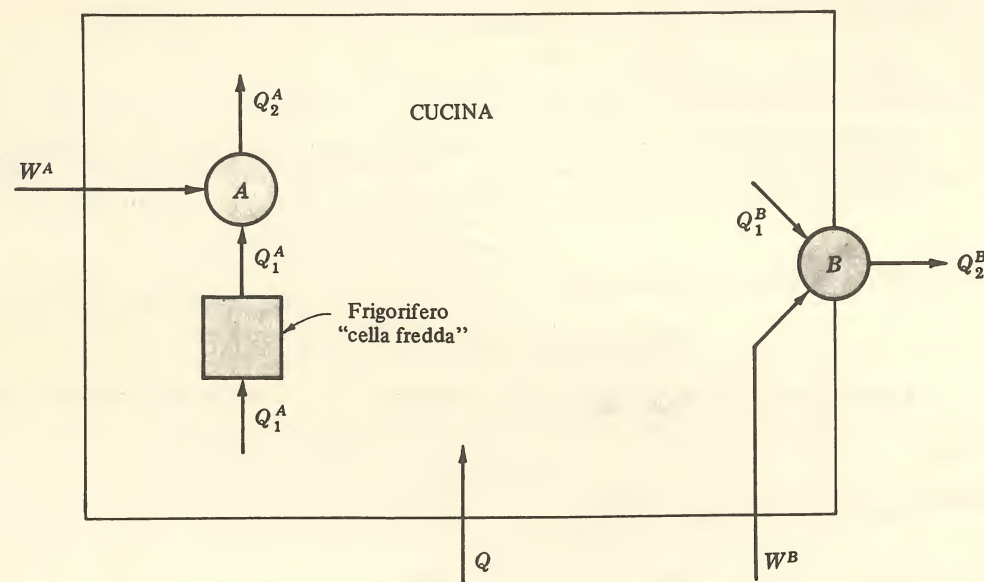



Fig. 2-8

Le pompe di calore sono indicate mediante cerchi; con A si è designato il frigorifero, e con B il condizionatore d'aria. Il lavoro necessario per entrambe le pompe di calore si presume sia fornito elettricamente, e questa energia proviene dall'esterno della cucina, come è mostrato. Il frigorifero, pompa di calore A, preleva il calore $|Q_1^A|$ dalla "cella fredda" del frigorifero e scarica il calore $|Q_2^A|$ nella cucina. Un bilancio energetico della pompa A mostra che $|Q_2^A| = |Q_1^A| + |W^A|$. Ora, se la cella fredda del frigorifero si mantiene a temperatura costante, la pompa di calore preleva esattamente la quantità di calore che penetra nella cella fredda attraverso le sue pareti, dalla cucina. Quindi l'effetto netto del frigorifero sulla cucina è quello di fornire energia, come calore, in quantità uguale al lavoro $|W^A|$ consumato dal frigorifero.

Il condizionatore d'aria sottrae il calore $|Q_1^B|$ dalla cucina e scarica il calore $|Q_2^B|$ *fuori* dalla cucina. Il condizionatore d'aria è semplicemente un frigorifero, la cui "cella fredda" è costituita dalla cucina. Nella pompa di calore B entra, provenendo dall'esterno della cucina, il lavoro $|W^B|$, ed il calore uscente $|Q_2^B|$ è maggiore di $|Q_1^B|$ di una quantità equivalente al suddetto lavoro. Se la cucina permane a temperatura costante, il calore $|Q_2^B|$ scaricato dal condizionatore d'aria è uguale al calore $|Q|$ che penetra dall'esterno attraverso le pareti della cucina aumentato del lavoro consumato sia dal frigorifero che dal condizionatore d'aria. Si ha cioè

$$|Q_2^B| = |Q| + |W^A| + |W^B|$$

2.4. Un inventore asserisce di aver progettato una macchina ciclica che scambia calore con due sorgenti a 80(°F) e a 510(°F), e che può produrre 0,45(Btu) di lavoro per ogni Btu di calore estratto dalla sorgente calda. La sua affermazione è realizzabile?

La macchina è ciclica e non si verifica alcun cambiamento nelle sue caratteristiche durante il suo funzionamento. Quindi possono applicarsi i risultati dell'esempio 2.2. L'equazione (*2*) di quell'esempio è

$$W = -Q_H - Q_C$$

dove gli scambi termici si riferiscono alle sorgenti termiche. Questa equazione esprime il primo principio per la macchina, e nessuna decisione si può prendere, sulla base di questa equazione, sulla realizzabilità dell'idea dell'inventore, in quanto non è dato alcun valore per Q_C. Inoltre, sostituendo $Q_C = -W - Q_H$ nella (*1*) dell'esempio 2.2, si ottiene la variazione totale di entropia conseguente alla operazione della macchina

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{W + Q_H}{T_C}$$

In accordo con l'enunciato del problema

$$T_C = 80 + 460 = 540(\text{R}) \qquad T_H = 510 + 460 = 970(\text{R})$$

$$W = 0{,}45(\text{Btu}) \qquad Q_H = -1{,}00(\text{Btu})$$

Il valore di Q_H è negativo perché si riferisce alla sorgente calda, da cui viene estratto il calore. La sostituzione di questi valori fornisce

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-1{,}00(\text{Btu})}{970(\text{R})} - \frac{[0{,}45 - 1{,}00](\text{Btu})}{540(\text{R})} = -0{,}000012(\text{Btu})/(\text{R})$$

per ogni Btu di calore sottratto alla sorgente a T_H. Il secondo principio richiede che ΔS_{tot} sia positiva o almeno non minore di zero perché un processo sia possibile. Si conclude quindi che l'inventore ha affermato una cosa impossibile.

Una soluzione alternativa del problema consiste nel calcolare l'efficienza termica $|W/Q_H|$ che caratterizza la macchina e nel confrontare il valore ottenuto con l'efficienza termica di una macchina reversibile.

Si ha
$$\frac{|W|}{|Q_H|}_{\text{dichiarato}} = \frac{0{,}45}{1{,}00} = 0{,}45$$

e per la (*2.4a*)
$$\frac{|W|}{|Q_H|}_{\text{reversibile}} = 1 - \frac{540}{970} = 0{,}443$$

Questo secondo valore è la *massima* efficienza possibile per una macchina termica che scambia calore con le sorgenti alle temperature stabilite, e poiché l'efficienza dichiarata eccede questo valore, quanto affermato non è possibile.

2.5. (*a*) In riferimento all'esempio 2.7 e alla fig. 2-5, si consideri che il fluido evolvente in una macchina operante secondo il ciclo Otto sia un gas perfetto per cui $C_V = 5$ e $C_P = 7$(Btu)/(lb mole)(R). Le condizioni nel punto 1 sono $P_1 = 1$(atm) e $T_1 = 140$(°F). Il rapporto di compressione della macchina è tale da rendere $P_2 = 15$(atm) e nella trasformazione $2 \to 3$ viene fornito calore sufficiente per ottenere $T_3 = 3940$(°F). Determinare i valori di Q e di W per le quattro trasformazioni del ciclo, il lavoro netto del ciclo e l'efficienza termica della macchina. (*b*) Se la macchina compie gli *stessi cambiamenti di stato come in* (*a*), ma se ogni trasformazione è ora efficiente al 75%, ricalcolare l'efficienza termica della macchina.

(*a*) Al fine di valutare le quantità richieste per mezzo delle equazioni dell'esempio 2.7, occorre dapprima determinare le temperature nei vari punti del ciclo. Sono date

$$T_1 = 140 + 460 = 600(\text{R}) \qquad T_3 = 3940 + 460 = 4400(\text{R})$$

Poiché la trasformazione $1 \to 2$ è adiabatica e reversibile si ha

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

con
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1{,}4 \qquad (\gamma-1)/\gamma = 0{,}286$$

quindi
$$T_2 = (600)(15)^{0{,}286} = 1300(\text{R})$$

L'esempio 2.7 fornisce la formula

$$T_4 = \frac{T_1 T_3}{T_2} = \frac{(600)(4400)}{1300} = 2030(\text{R})$$

Quindi le equazioni per Q e W dell'esempio 2.7 diventano:

trasf. 1 → 2: $Q_{12} = 0 \qquad W_{12} = -\Delta U_{12} = -C_V(T_2 - T_1) = -3500(\text{Btu})/(\text{lb mole})$

trasf. 2 → 3: $W_{23} = 0 \qquad Q_{23} = \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2) = 15{,}500(\text{Btu})/(\text{lb mole})$

trasf. 3 → 4: $Q_{34} = 0 \qquad W_{34} = -\Delta U_{34} = -C_V(T_4 - T_3) = 11{,}850(\text{Btu})/(\text{lb mole})$

trasf. 4 → 1: $W_{41} = 0 \qquad Q_{41} = \Delta U_{41} = C_V(T_1 - T_4) = -7150(\text{Btu})/(\text{lb mole})$

L'efficienza termica del ciclo può essere calcolata per mezzo dell'equazione che la definisce

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{entrante}}} = \frac{W_{12} + W_{34}}{Q_{23}} = \frac{-3500 + 11\,850}{15\,500} = 0{,}539$$

Come mostrato nell'esempio 2.7, essa è anche data da

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{600}{1300} = 0{,}539$$

Il lavoro netto del ciclo è

$$W_{\text{ciclo}} = W_{12} + W_{34} = -3500 + 11\,850 = 8350(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Quindi, quando funziona reversibilmente, la macchina può fornire lavoro per solo circa il 54% del calore fornito alla macchina stessa, e scarica il rimanente 46% all'ambiente esterno come calore non utilizzabile. Questa quantità è pari a

$$Q_{41} = -7150(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Non vi è alcun modo di evitare questo scarico di calore dalla macchina termica, ed esso contribuisce sostanzialmente all'inquinamento termico del nostro ambiente.

(*b*) Per una macchina che funziona irreversibilmente, ma che subisce gli *stessi cambiamenti di stato* della macchina reversibile della parte (*a*), si può valutare il lavoro per ogni trasformazione assegnando una efficienza al processo. Per le trasformazioni che producono lavoro, l'efficienza è definita dal rapporto tra il lavoro attuale ed il lavoro nelle condizioni di reversibilità:

$$\text{efficienza} = W/W_{\text{rev}} \qquad \text{(lavoro prodotto)}$$

Questa quantità è sempre minore di uno, perché esprime di quanto gli effetti di irreversibilità riducano il lavoro effettuato in confronto con il lavoro nel caso reversibile. Per le trasformazioni che richiedono lavoro, il lavoro nel caso reversibile è il minimo possibile in quanto le irreversibilità aumentano sempre il consumo di lavoro. Così, in questo caso, l'efficienza è definita da

$$\text{efficienza} = W_{\text{rev}}/W \qquad \text{(lavoro richiesto)}$$

anche questa efficienza è sempre minore di uno.

Per il problema in esame, la trasformazione 1 → 2 richiede lavoro, e per una efficienza del 75% si ha

$$W_{12} = \frac{W_{\text{rev}}}{0{,}75} = \frac{-3500}{0{,}75} = -4670(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Dal primo principio si ha inoltre

$$\Delta U_{12} = Q_{12} - W_{12}$$

ma ΔU_{12} è la stessa di prima, precisamente 3500(Btu)/(lb mole).

Quindi $\qquad Q_{12} = \Delta U_{12} + W_{12} = 3500 - 4670 = -1170(\text{Btu})/(\text{lb mole})$

e si vede che nella macchina irreversibile questa trasformazione non può essere adiabatica. Infatti 1170(Btu)/(lb mole) devono essere trasferite all'ambiente esterno.

La trasformazione 3 → 4 produce lavoro, e per un'efficienza del 75% l'entità ottenibile è

$$W_{34} = (0{,}75)W_{\text{rev}} = (0{,}75)(11\,850) = 8900(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Lo scambio termico può essere ancora calcolato in base al primo principio:

$$Q_{34} = \Delta U_{34} + W_{34} = -11\,850 + 8900 = -2950(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Le trasformazioni 2 → 3 e 4 → 1 rimangono quelle precedenti, in quanto a volume costante non viene effettuato alcun lavoro. Il lavoro netto del ciclo è dunque

$$W_{\text{ciclo}} = W_{12} + W_{34} = -4670 + 8900 = 4230(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

e
$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{23}} = \frac{4230}{15\,500} = 0{,}273$$

Qui può essere impiegata solo la definizione di base per l'efficienza termica η, in quanto che le formule ottenute nell'esempio 2.7 dipendono dall'assunzione di reversibilità. E' interessante notare che l'uso di un'efficienza del 75% per ogni trasformazione del ciclo ha ridotto l'efficienza termica della macchina di un fattore circa 2. Quindi per una macchina irreversibile solo il 27,3% del calore fornito alla macchina può essere convertito in lavoro, ed il rimanente 72,7% viene scaricato come calore non utilizzabile all'esterno. Questa quantità ammonta a

$$Q_{\text{uscente}} = Q_{12} + Q_{34} + Q_{41} = -1170 - 2950 - 7150 = -11\,270(\text{Btu})/(\text{lb mole})$$

Questi risultati sono caratteristici delle macchine termiche nelle operazioni reali. Segue un confronto tra i risultati della parte (*a*) e della parte (*b*).

		(*a*) Reversibile	(*b*) Irreversibile
Q_{12}	(Btu)/(lb mole)	0	−1170
W_{12}	(Btu)/(lb mole)	−3500	−4670
Q_{23}	(Btu)/(lb mole)	15 500	15 500
W_{23}	(Btu)/(lb mole)	0	0
Q_{34}	(Btu)/(lb mole)	0	−2950
W_{34}	(Btu)/(lb mole)	11 850	8900
Q_{41}	(Btu)/(lb mole)	−7150	−7150
W_{41}	(Btu)/(lb mole)	0	0
W_{ciclo}	(Btu)/(lb mole)	8350	4230
Q_{uscente}	(Btu)/(lb mole)	−7150	−11 270
η		0,539	0,273

2.6. Esprimere l'efficienza termica di una macchina termica reversibile operante secondo un ciclo Diesel con un gas perfetto a capacità termiche costanti come fluido evolvente.

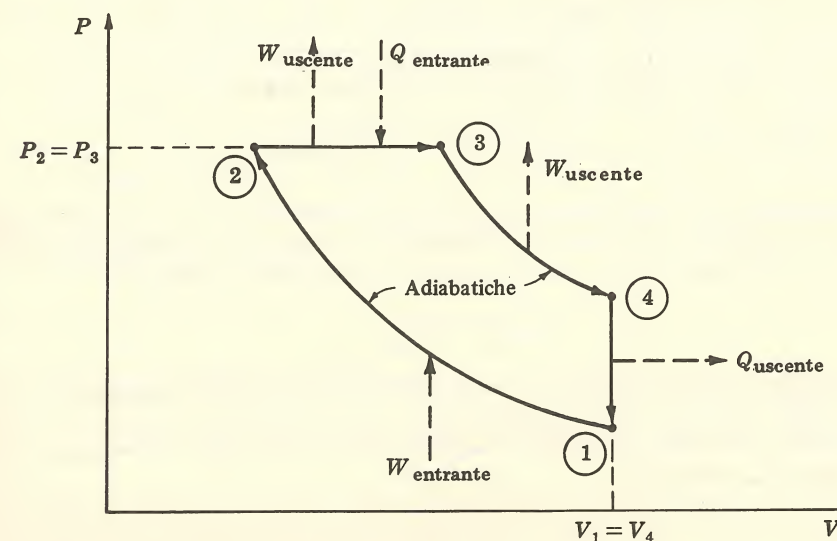



Fig. 2-9

Come è mostrato in fig. 2-9, il ciclo Diesel consiste in una trasformazione a pressione costante ed in una a volume costante, durante le quali avvengono gli scambi di calore, collegate da due trasformazioni adiabatiche.

Per le quattro trasformazioni del ciclo, si ha:

Trasf. 1 → 2: $Q_{12} = 0 \quad W_{12} = -\Delta U_{12} = -C_V(T_2 - T_1)$

Trasf. 2 → 3: $W_{23} = P_2(V_3 - V_2) = P_3(V_3 - V_2); \quad \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2)$

$$Q_{23} = W_{23} + \Delta U_{23} = P_2(V_3 - V_2) + C_V(T_3 - T_2)$$

Trasf. 3 → 4: $Q_{34} = 0 \quad W_{34} = -\Delta U_{34} = -C_V(T_4 - T_3)$

Trasf. 4 → 1: $W_{41} = 0 \quad Q_{41} = \Delta U_{41} = C_V(T_1 - T_4)$

L'efficienza termica del ciclo è

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{entrante}}} = \frac{W_{12} + W_{23} + W_{34}}{Q_{23}} = \frac{-C_V(T_2 - T_1) + P_2(V_3 - V_2) - C_V(T_4 - T_3)}{P_2(V_3 - V_2) + C_V(T_3 - T_2)}$$

Ma $P_2 = P_3$, $P_2V_2 = RT_2$, e $P_3V_3 = RT_3$, cosicché

$$\eta = \frac{-C_V(T_2 - T_1) + R(T_3 - T_2) - C_V(T_4 - T_3)}{R(T_3 - T_2) + C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{(C_V + R)(T_3 - T_2)}$$

Ma

$$\frac{C_V}{C_V + R} = \frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{\gamma}$$

quindi

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_1}{T_2}\frac{(T_4/T_1) - 1}{(T_3/T_2) - 1}$$

Ora le trasformazioni 1 → 2 e 3 → 4 rappresentano processi adiabatici reversibili, per cui (v. es. 2.5)

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \qquad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\frac{P_4}{P_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_4}\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_1}\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}$$

Quindi

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{P_4V_4/R}{P_1V_1/R} = \frac{P_4}{P_1}\frac{V_4}{V_1} = \frac{P_4}{P_1} = \frac{P_4}{P_3}\frac{P_3}{P_2}\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_4}{P_3}\frac{P_2}{P_1}$$

$$= \left(\frac{V_2}{V_1}\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}$$

e

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{P_3V_3/R}{P_2V_2/R} = \frac{P_3}{P_2}\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_3}{V_2}$$

da cui

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{(V_3/V_2) - 1}$$

Come è stato precisato per il ciclo Otto (esempio 2.7), il rapporto V_1/V_2 è qui chiamato *rapporto di compressione r*; il rapporto V_3/V_2 è noto comunemente come rapporto di combustione isobara, ed è indicato con r_c. L'efficienza termica η_D di un ciclo Diesel può essere quindi scritta

$$\eta_D = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}\frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

Le macchine termiche operanti sia secondo il ciclo Otto sia secondo il ciclo Diesel (o piuttosto le effettive controparti delle schematizzazioni qui presentate) sono estensivamente impiegate come sorgenti di potenza meccanica, ed è quindi interessante confrontare le loro efficienze. Dall'esempio 2.7, l'efficienza termica ideale di un ciclo Otto è

$$\eta_O = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

e, per un rapporto di compressione prefissato r, η_D e η_O differiscono solo nel termine che moltiplica $(1/r)^{\gamma-1}$, il quale è unitario per il ciclo Otto e

$$\frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

per il ciclo Diesel. Sia il rapporto di combustione isobara che γ sono maggiori di uno, e si può mostrare che il precedente termine è sempre maggiore di uno per queste condizioni. Quindi, nel confronto a parità di rapporto di compressione, un ciclo Otto reversibile con un gas perfetto come fluido evolvente è più efficiente di un ciclo Diesel reversibile. Tuttavia, i fenomeni di preaccensione e di detonazione limitano i valori del rapporto di compressione per le macchine reali funzionanti secondo il ciclo Otto, mentre le macchine Diesel possono funzionare a più elevati rapporti di compressione, con conseguenti maggiori efficienze rispetto alle macchine Otto.

2.7. Una centrale di potenza, sia che la sorgente di energia sia combustibile nucleare o combustibile fossile, è una macchina termica operante tra le temperature del reattore o della caldaia e dell'esterno, normalmente costituito da un fiume o da un'altra massa d'acqua. Si consideri una moderna centrale di potenza nucleare che genera 750.000(kW), per la quale la temperatura del reattore è di 600(°F) ed è disponibile un fiume con temperatura dell'acqua di 70(°F). (*a*) Qual è la massima efficienza termica possibile dell'impianto ed a quanto ammonta la minima quantità di calore che deve essere scaricata nel fiume? (*b*) Se l'efficienza termica reale dell'impianto è pari al 60% della massima, quanto calore deve essere scaricato nel fiume, e quale sarà la temperatura raggiunta dal fiume, se il fiume ha una portata di 5800(ft)³/(s)?

(*a*) L'efficienza termica massima è data dalla (*2.4a*), che è applicabile ad una macchina termica reversibile funzionante tra due prefissate temperature:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{70 + 460}{600 + 460} = 0{,}5$$

Così, in questa situazione ideale, il 50% del calore fornito dal reattore nucleare è convertito in lavoro ed il rimanente 50% è scaricato nel fiume. Chiaramente, la quantità di calore scaricata è uguale alla quantità di lavoro effettuato, ed il valore del flusso termico che interessa il fiume risulta 750.000(kW) = 750.000.000(J)/(s) ovvero

$$Q_C = \frac{750\,000\,000(\text{J})/(\text{s})}{1055(\text{J})/(\text{Btu})} = 710\,900(\text{Btu})/(\text{s})$$

(*b*) Se il valore reale di η è pari al 60% di quello calcolato nella parte (*a*), allora

$$\eta = (0{,}6)(0{,}5) = 0{,}30$$

Poiché $\eta = |W|/|Q_H|$, si ha

$$|Q_H| = \frac{|W|}{\eta} = \frac{750\,000\,000(\text{J})/(\text{s})}{0{,}30} = 2\,500\,000\,000(\text{J})/(\text{s})$$

Di questo, il 70% non convertito in lavoro viene scaricato nel fiume. Quindi

$$Q_C = (0{,}7)(2{,}5 \times 10^9) = 1{,}75 \times 10^9(\text{J})/(\text{s}) \quad \text{o} \quad 1{,}659 \times 10^6(\text{Btu})/(\text{s})$$

La portata del fiume è

$$5800(\text{ft})^3/(\text{s}) \times 62{,}4(\text{lb}_\text{m})/(\text{ft})^3 = 0{,}3619 \times 10^6(\text{lb}_\text{m})/(\text{s})$$

Poiché $Q_C = mC_P\,\Delta T$, si ha

$$\Delta T = \frac{Q_C}{mC_P}$$

Assumendo il calore specifico dell'acqua pari a 1(Btu)/(lb$_\text{m}$)(°F), si ottiene

$$\Delta T = \frac{1{,}659 \times 10^6(\text{Btu})/(\text{s})}{0{,}3619 \times 10^6(\text{lb}_\text{m})/(\text{s}) \times 1(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})(°\text{F})} = 4{,}58(°\text{F})$$

Questo è l'aumento di temperatura di un fiume di moderate dimensioni utilizzato da una centrale di potenza di dimensioni medie, e rappresenta la forma di inquinamento termico più comunemente indicata.

CALCOLI DI ENTROPIA (paragrafi 2.3 e 2.4)

2.8. Del calore si propaga direttamente da una sorgente termica a 540(°F) ad un'altra sorgente termica a 40(°F). Se l'entità dello scambio termico è pari a 100(Btu), qual è la variazione totale di entropia conseguente a questo processo?

Le temperature delle due sorgenti sono

$$T_H = 540 + 460 = 1000(\mathrm{R}) \quad \text{e} \quad T_C = 40 + 460 = 500(\mathrm{R})$$

Il calore scambiato è pari a 100(Btu), e quindi

$$Q_H = -100(\mathrm{Btu}) \quad \text{(calore uscente dalla sorgente } H)$$

$$Q_C = +100(\mathrm{Btu}) \quad \text{(calore entrante nella sorgente } C)$$

Poiché per le sorgenti termiche $\Delta S = Q/T$, si ha

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{-100(\mathrm{Btu})}{1000(\mathrm{R})} = -0{,}10(\mathrm{Btu})/(\mathrm{R})$$

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{100(\mathrm{Btu})}{500(\mathrm{R})} = 0{,}20(\mathrm{Btu})/(\mathrm{R})$$

Quindi $\quad \Delta S_{\mathrm{tot}} = \Delta S_H + \Delta S_C = -0{,}10 + 0{,}20 = +0{,}10(\mathrm{Btu})/(\mathrm{R})$

Lo stesso risultato si può ottenere in base alla formula generale ricavata per questo tipo di processi nell'esempio 2.1:

$$\Delta S_{\mathrm{tot}} = Q_C\left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C}\right) = 100\left(\frac{1000 - 500}{1000 \times 500}\right) = +0{,}1(\mathrm{Btu})/(\mathrm{R})$$

2.9. Mostrare che per ogni sistema PVT chiuso

(*a*) $dS = \dfrac{C_V\,dT}{T}$ per un processo a volume costante,

(*b*) $dS = \dfrac{C_P\,dT}{T}$ per un processo a pressione costante.

(*a*) A volume costante, la relazione fondamentale fra le grandezze (*2.6*) per un sistema PVT chiuso diventa $dU = TdS$. Inoltre, la (*1.10*) mostra che per tale sistema a volume costante $dU = C_V dT$. La combinazione di queste due equazioni fornisce $dS = C_V dT/T$ (V = cost.).

(*b*) Per un processo a pressione costante la (*1.7*) diventa $dH = dU + P\,dV$. Sostituendo dU con la (*2.6*) si ottiene $dH = T\,dS - P\,dV + P\,dV = T\,dS$. Inoltre, la (*1.11*) mostra che per ogni sistema PVT chiuso a pressione costante $dH = C_P dT$. Combinando queste due ultime equazioni si ottiene $dS = C_P dT/T$ (P = cost.).

2.10. Se 2(kg) di acqua liquida a 90(°C) vengono miscelati adiabaticamente ed a pressione costante con 3(kg) di acqua liquida a 10(°C), qual è la variazione totale di entropia conseguente a questo processo? Per semplicità, si assuma che il calore specifico dell'acqua sia costante e pari a $C_P = 1(\mathrm{cal})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$ o $4184(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})(\mathrm{K})$.

Le due masse d'acqua in effetti si scambiano calore in condizioni di pressione costante finché non raggiungono la stessa temperatura finale T. Quindi, essendo costante C_P

$$Q_C = m_C C_P (T - T_C) = -Q_H = -m_H C_P (T - T_H)$$

dove gli indici C ed H indicano le condizioni iniziali per la massa più fredda e più calda rispettivamente. Quindi

$$m_C(T - T_C) + m_H(T - T_H) = 0 \quad \text{o} \quad T = \frac{m_C T_C + m_H T_H}{m_C + m_H}$$

Sostituendo $T_C = 10 + 273 = 283(\mathrm{K})$, $T_H = 90 + 273 = 363(\mathrm{K})$, si trova

$$T = \frac{(3)(283) + (2)(363)}{5} = 315(\mathrm{K})$$

Si è visto nel problema 2.9 che per un processo a pressione costante

$$dS = \frac{C_P\,dT}{T}$$

Integrando a C_P costante, si ottiene

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

L'applicazione di questa equazione ad ognuna delle due masse fornisce

$$\Delta S_C = C_P \ln \frac{T}{T_C} = 4184 \ln \frac{315}{283} = 448{,}2(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})(\mathrm{K})$$

$$\Delta S_H = C_P \ln \frac{T}{T_H} = 4184 \ln \frac{315}{363} = -593{,}4(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})(\mathrm{K})$$

Poiché il processo è adiabatico, non vi è variazione di entropia dell'esterno, e quindi

$$\Delta S_{\mathrm{tot.}} = m_C\,\Delta S_C + m_H\,\Delta S_H = (3)(448{,}2) + (2)(-593{,}4) = +157{,}8(\mathrm{J})/(\mathrm{K})$$

2.11. Si è visto nell'esempio 2.4 che per un gas perfetto a capacità termiche costanti l'entropia può essere espressa in funzione di P e di V con l'equazione

$$S = C_V \ln P + C_P \ln V + S_0''$$

(*a*) Se l'entropia molare di un gas perfetto per cui $C_V = 3$ e $C_P = 5(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K})$ è assunta uguale a zero ad 1(atm) e a 0(°C), valutare la costante S_0''. Che unità occorre usare per P e V nell'equazione risultante per S? (*b*) Valutare S per 1000(cm)³ del gas perfetto a 20(atm) e 50(°C).

(*a*) Nelle condizioni $P = 1(\mathrm{atm})$ e $T = 0(°\mathrm{C})$ ovvero 273,15(K), la legge dei gas perfetti permette di ricavare V

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{82{,}05(\mathrm{cm^3\ atm})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \times 273{,}15(\mathrm{K})}{1(\mathrm{atm})} = 22\,412(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole})$$

La sostituzione dei valori numerici nell'equazione di S nelle condizioni per cui S è zero fornisce

$$0 = [3(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \times \ln 1] + [5(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \times \ln 22\,412] + S_0''$$

da cui

$$S_0'' = -50{,}087(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \quad \text{e} \quad S = C_V \ln P + C_P \ln V - 50{,}087$$

In questa equazione è stato necessario impiegare le seguenti unità: atmosfere per P, centimetri cubici per grammo-mole per V e (cal)/(g mole)(K) per S, C_V, e C_P.

(*b*) Per 1000(cm)³ a 20(atm) e a 50(°C) = 323,15(K), si calcoli il numero di grammo-moli per mezzo della legge dei gas perfetti:

$$n = \frac{PV^t}{RT} = \frac{20(\mathrm{atm}) \times 1000(\mathrm{cm})^3}{82{,}05(\mathrm{cm^3\ atm})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \times 323{,}15(\mathrm{K})} = 0{,}7543(\mathrm{g\ mole})$$

Il volume molare è

$$V = \frac{V^t}{n} = \frac{1000(\mathrm{cm})^3}{0{,}7543(\mathrm{g\ mole})} = 1325{,}73(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole})$$

L'entropia molare, fornita dall'equazione della parte (*a*), è

$$S = 3 \ln 20 + 5 \ln 1325{,}73 - 50{,}087 = -5{,}1512(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K})$$

Quindi l'entropia di $1000(\text{cm})^3$ ovvero di 0,7543(g mole) risulta

$$S^t = -5{,}1512(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 0{,}7543(\text{g mole})$$
$$= -3{,}886(\text{cal})/(\text{K}) \quad \text{o} \quad -16{,}26(\text{J})/(\text{K})$$

2.12. Una kg mole di un gas perfetto viene compressa isotermicamente a 127(°C) da 1(atm) a 10(atm) in un sistema cilindro con pistone. Valutare la variazione di entropia del gas, la variazione di entropia dell'esterno e la variazione totale di entropia conseguente al processo, se (*a*) il processo è meccanicamente reversibile e l'esterno è costituito da una sorgente termica a 127(°C); (*b*) il processo è meccanicamente reversibile e l'esterno è costituito da una sorgente a 27(°C); (*c*) il processo è meccanicamente irreversibile, e richiede il 20% di lavoro in più rispetto alla compressione meccanicamente reversibile, e l'esterno è costituito da una sorgente termica a 27(°C).

(*a*) Il lavoro corrispondente ad una *espansione* isoterma meccanicamente reversibile di un gas perfetto è stato considerato nell'esempio 1.4, dove si è visto che è dato da $W = RT \ln (P_i/P_f)$. Esattamente la stessa espressione può essere impiegata per una *compressione* isoterma di un gas perfetto meccanicamente reversibile. Poiché T è 127 + 273 ovvero 400(K),

$$W = 8314(\text{J})/(\text{kg mole})(\text{K}) \times 400(\text{K}) \times \ln (1/10) = -7\,657\,500(\text{J})/(\text{kg mole})$$

Il sistema contiene 1(kg mole), e quindi $W = -7.657.500(\text{J})$.

Per un gas perfetto l'energia interna è funzione della sola temperatura, e poiché T è costante, $\Delta U = 0$. Quindi il primo principio richiede che

$$Q = W = -7\,657\,500(\text{J})$$

Questo calore lascia il sistema (il gas) e fluisce all'esterno (la sorgente termica). Così

$$Q_{est} = -Q = +7\,657\,500(\text{J})$$

La temperatura del sistema e dell'esterno è pari a 127(°C) ed è costante. Inoltre il processo è reversibile e quindi

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-7\,657\,500}{400} = -19\,144(\text{J})/(\text{K})$$

$$\Delta S_{est} = \frac{Q_{est}}{T_{est}} = \frac{7\,657\,500}{400} = +19\,144(\text{J})/(\text{K})$$

e $$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{est} = 0$$

Chiaramente questo risultato è conseguenza del secondo principio, in quanto il processo è completamente reversibile. Non solo è meccanicamente reversibile la compressione, ma è reversibile anche lo scambio termico del sistema all'esterno, entrambi a 127(°C).

(*b*) L'unica differenza tra questo processo e quello della parte (*a*) è che la sorgente termica è ora a 27(°C) anziché alla temperatura del sistema, 127(°C). Questo significa che il processo non è più completamente reversibile, in quanto che lo scambio termico avviene ora con una differenza finita di temperatura. Tuttavia, la compressione è ancora compiuta mediante un processo meccanicamente reversibile, ed il sistema si trasforma esattamente secondo la stessa trasformazione di prima. Quindi ΔU, W, Q, Q_{est}, e ΔS non subiscono variazioni rispetto ai valori della parte (*a*). Tuttavia, ΔS_{est} e ΔS_{tot} sono diversi:

$$\Delta S_{est} = \frac{Q_{est}}{T_{est}} = \frac{7\,657\,500}{27 + 273} = \frac{7\,657\,500(\text{J})}{300(\text{K})} = 25\,525(\text{J})/(\text{K})$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{est} = -19\,144 + 25\,525 = 6381(\text{J})/(\text{K})$$

Poiché il processo è irreversibile, il secondo principio richiede che $\Delta S_{est} > 0$, ed il nostro risultato è chiaramente in accordo con questa esigenza.

(*c*) Il processo descritto comprende le stesse irreversibilità della parte (*b*), ma in aggiunta la compressione è ora meccanicamente irreversibile, e a causa di ciò il lavoro richiesto è maggiore del 20%. Quindi

$$W = -7\,657\,500 \times 1{,}20 = -9\,189\,000(\text{J})$$

Tuttavia, il processo comporta per il gas gli stessi cambiamenti di stato di prima, e di conseguenza sono le stesse le variazioni delle proprietà del gas. Pertanto $\Delta U = 0$, ed il primo principio richiede ancora che $Q = W$. Di conseguenza

$$Q = -9\,189\,000(\text{J}) \quad \text{e} \quad Q_{est} = -Q = +9\,189\,000(\text{J})$$

La variazione di entropia della sorgente termica (esterno) è data da

$$\Delta S_{est} = \frac{Q_{est}}{T_{est}} = \frac{9\,189\,000(\text{J})}{300(\text{K})} = 30\,630(\text{J})/(\text{K})$$

La variazione di entropia del sistema, essendo la variazione di una proprietà, come ΔU, deve essere uguale a quella di prima, cioè 2/200. Quindi

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{est} = -19\,144 + 30\,630 = 11\,486(\text{J})/(\text{K})$$

E' da notare che la variazione di entropia del sistema *non* è data da Q/T, perché il processo è meccanicamente irreversibile, e ciò significa che è internamente irreversibile. La sorgente termica, comunque, non subisce alcuna irreversibilità interna. L'irreversibilità connessa con lo scambio termico è infatti esterna sia al sistema che all'esterno. Calcolando la quantità Q/T per il sistema, si ottiene

$$\frac{Q}{T} = \frac{-9\,189\,000}{400} = -22\,972(\text{J})/(\text{K})$$

e questo *rappresenta* la variazione di entropia del sistema *provocata dallo scambio termico*. Tuttavia non è la *totale* variazione di entropia del sistema, perché l'irreversibilità meccanica all'interno del sistema provoca un aumento di entropia, che parzialmente compensa la diminuzione di entropia causata dallo scambio termico. In queste condizioni, il metodo precedente non permette di calcolare le variazioni di entropia dei sistemi sedi di processi meccanicamente irreversibili. Fortunatamente, essendo l'entropia una funzione di stato, i suoi valori sono indipendenti dal particolare processo che provoca il cambiamento di stato.

I risultati delle tre diverse parti di questo problema sono riassunti come segue:

	$W = Q$ (J)	ΔU (J)	ΔS (J)/(K)	ΔS_{est} (J)/(K)	ΔS_{tot} (J)/(K)
(*a*)	−7 657 500	0	−19 144	+19 144	0
(*b*)	−7 657 500	0	−19 144	+25 525	+6 381
(*c*)	−9 189 000	0	−19 144	+30 630	+11 486

Il grado di irreversibilità dei tre processi è riflesso nei valori di ΔS_{tot}. Per il processo completamente reversibile, questa quantità è, naturalmente, uguale a zero. Per le parti (*b*) e (*c*) è positiva, con i valori di (*c*) maggiori rispetto a quelli di (*b*), perché il processo (*c*) comprende l'irreversibilità di (*b*) ed un'ulteriore irreversibilità.

2.13. Una mole di un gas perfetto si espande isotermicamente, in un sistema cilindro con pistone, da una pressione iniziale di 2(atm) ad una pressione finale di 1(atm). Il sistema è soggetto alla pressione atmosferica, che esercita una pressione costante di 1(atm) sulla faccia esterna del pistone. Inoltre, il sistema è sempre in equilibrio termico con la atmosfera, che costituisce una sorgente termica alla temperatura di 540(R). Durante il processo di espansione, sul pistone viene esercitata una forza di attrito che varia in modo tale da quasi equilibrare sempre la forza di pressione netta sul pistone. In questo modo il pistone si muove molto lentamente e subisce delle accelerazioni trascurabili. Il pistone ed il cilindro sono buoni conduttori del calore. Determinare la variazione di entropia del gas, la variazione di entropia dell'atmosfera e la variazione di entropia totale provocata dal processo.

Se si assume come sistema non solo il gas ma anche il cilindro ed il pistone, allora chiaramente la sola forza esterna che agisce sul pistone è costituita dalla pressione dell'atmosfera esterna P_0. Il lavoro fatto dal sistema è quindi $W = P_0 \Delta V$, dove ΔV è dato dalla legge dei gas perfetti

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1}$$

$$= RT\left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2}\right)$$

Fig. 2-10

Quindi
$$W = \frac{P_0 RT}{P_1 P_2}(P_1 - P_2)$$

Tuttavia, $P_0 = P_2$, cosicché
$$W = \frac{RT}{P_1}(P_1 - P_2)$$

Questo lavoro è il lavoro effettuato per vincere la pressione atmosferica. L'equazione del primo principio è $\Delta U = Q - W$. Ma $\Delta U = 0$, perché il processo è isotermo e per un gas perfetto U è funzione della sola T. Si presume inoltre che le proprietà del cilindro e del pistone siano costanti a T costante. Quindi

$$Q = W \quad \text{e} \quad Q_{est} = -Q = -W$$

Inoltre
$$\Delta S_{est} = \frac{Q_{est}}{T} = \frac{-W}{T} = \frac{-R}{P_1}(P_1 - P_2) = -\frac{1}{2}R$$

La variazione di entropia del gas è fornita dalla (*2.10*), che per T costante diventa

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -R \ln \frac{1}{2} = 0{,}6932\,R$$

La variazione totale di entropia è quindi

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{est} = 0{,}6932\,R - 0{,}5000\,R = 0{,}1932\,R$$

Il processo è irreversibile a causa della forza di attrito che agisce sul pistone, e ciò è chiaramente riflesso nel valore positivo ottenuto per ΔS_{tot}, anche se la forza di attrito non è mai stata esplicitamente considerata nella soluzione del problema. La ragione fondamentale per cui non se ne è tenuto conto è dovuta al fatto che l'entropia è una proprietà, e la variazione di entropia del gas è valutata per mezzo di un'equazione che è indipendente dal processo.

E' istruttivo riesaminare il problema considerando solo il gas come sistema. Poiché il processo avviene molto lentamente, la pressione è uniforme in tutto il sistema, ed è la pressione che agisce sulla faccia interna del pistone. Processi come questo sono a volte denominati *quasi-statici*. Il concetto di equilibrio interno è equivalente. E' da notare che la forza di attrito non agisce sul gas, che è il sistema, per cui si può usare la formula dell'esempio 1.4 per il lavoro di un'espansione isoterma reversibile di un gas perfetto:

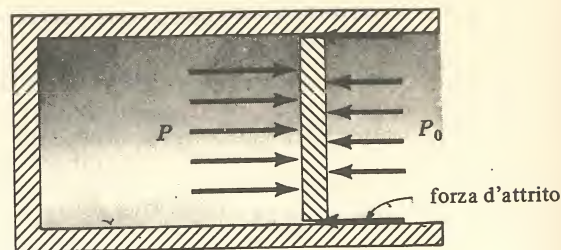
$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = RT \ln \frac{2}{1} = RT \ln 2$$

Questo è il lavoro effettuato dal gas sul pistone, e per il primo principio $Q = W = RT \ln 2$. Quindi il calore deve fluire verso il gas in una quantità pari al lavoro da esso effettuato. La variazione di entropia del gas è quindi

$$\frac{Q}{T} = R \ln 2 = 0{,}6932\,R$$

come si era trovato prima. Ora, il calore che fluisce verso il gas proviene da due sorgenti. La forza di attrito che agisce tra il pistone ed il cilindro converte parte del lavoro fatto dal gas in calore, che in effetti fluisce verso il gas. Questo calore non proviene dall'atmosfera esterna e non influenza quindi l'entropia dell'esterno. Solo l'*ulteriore* calore richiesto per mantenere costante la temperatura proviene dall'esterno e questo è uguale al lavoro effettuato dal pistone contro l'atmosfera, come precedentemente calcolato.

APPLICAZIONI VARIE

2.14. Si consideri un gas perfetto per cui $C_V = 5$ e $C_P = 7$(Btu)/(lb mole)(°F). Lo stato iniziale corrisponde ad 1(atm) e a 70(°F). (*a*) Una libbra-mole viene riscaldata a volume costante fino a 170(°F). Calcolare ΔU, ΔH, ΔS, Q e W. (*b*) Una libbra-mole viene riscaldata a pressione costante fino a 170(°F). Calcolare ΔU, ΔH, ΔS, Q e W, se il processo è reversibile. (*c*) Una libbra-mole subisce un cambiamento dal suo stato iniziale ad uno stato finale caratterizzato da 10(atm) e 170(°F) mediante diversi processi reversibili. Quali delle seguenti quantità saranno le stesse per tutti i processi: ΔU, ΔH, ΔS, Q e W? (*d*) Ripetere la parte (*c*) in relazione a processi irreversibili.

Per un gas perfetto a capacità termiche costanti, indipendentemente dal processo si ha

$$\Delta U = C_V \Delta T \qquad \text{dalla } (1.13)$$

$$\Delta H = C_P \Delta T \qquad \text{dalla } (1.15)$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{dalla } (2.8)$$

o

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{dalla } (2.10)$$

(*a*) La sostituzione nelle prime tre delle precedenti equazioni fornisce, per una libbra-mole di gas:

$$\Delta U = 5 \times 100 = 500(\text{Btu})$$

$$\Delta H = 7 \times 100 = 700(\text{Btu})$$

$$\Delta S = 5 \ln \frac{170 + 460}{70 + 460} = 5 \ln 1{,}189 = 0{,}866(\text{Btu})/(\text{R})$$

Poiché il volume è costante $W = 0$ e per il primo principio

$$Q = \Delta U = 500(\text{Btu})$$

(*b*) Come nella parte (*a*) $\quad \Delta U = 500(\text{Btu})$

$$\Delta H = 700(\text{Btu})$$

Per la seconda equazione, per ΔS si ha

$$\Delta S = 7 \ln 1{,}189 = 1{,}212(\text{Btu})/(\text{R})$$

Dall'esempio 1.7 si è trovato che $Q = \Delta H = 700$(Btu) e per il primo principio

$$W = Q - \Delta U = 700 - 500 = 200(\text{Btu})$$

(*c*) Le variazioni delle proprietà ΔU, ΔH e ΔS sono le stesse per tutti i processi.

(*d*) Le risposte sono qui identiche a quelle della parte (*c*). Le variazioni delle proprietà dipendono solo dagli stati iniziale e finale del sistema, indipendentemente dalla reversibilità o irreversibilità del processo.

2.15. Una grammo-mole di un gas perfetto caratterizzato da $C_V = 6$ e $C_P = 8$(cal)/(g mole)(K) si espande adiabaticamente da uno stato iniziale corrispondente a 340(K) e 5(atm) ad uno stato finale in cui il suo volume è raddoppiato. Determinare la temperatura finale del gas, il lavoro fatto e la variazione di entropia del gas, per (*a*) una espansione reversibile e (*b*) una espansione libera del gas in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto (espansione di Joule).

(*a*) Per una espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto a capacità termiche costanti si ha, in base all'esempio 2.5:

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

Qui $\gamma = C_P/C_V = 8/6 = 1{,}333$ e $V_1/V_2 = 0{,}5$. Quindi

$$T_2 = 340 \times (0{,}5)^{0{,}333} = 269{,}9(\text{K})$$

Per il primo principio applicato ad un processo adiabatico, e per un gas perfetto a capacità termiche costanti

$$W = -\Delta U = -C_V \Delta T = -6(269{,}9 - 340) = 420{,}6(\text{cal}) \quad \text{o} \quad 1760(\text{J})$$

In base al secondo principio, la variazione di entropia per un processo adiabatico reversibile è nulla.

(*b*) L'espansione del gas in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto non produce lavoro. Poiché il processo è anche adiabatico, sia Q che W sono uguali a zero. Quindi il primo principio richiede che $\Delta U = 0$, e per un gas perfetto a capacità termiche costanti ciò significa che $C_V \Delta T = 0$, da cui consegue che $\Delta T = 0$. Quindi $T_2 = T_1$.

La variazione di entropia è data dalla (*2.8*), che diventa

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \ln 2 = 1{,}386(\text{cal})/(\text{K})$$

il valore di $R = 2(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$ è usato con approssimazione, in modo da essere coerente con i valori forniti per C_V e C_P e con l'equazione $R = C_P - C_V$. Il valore di ΔS per il gas rappresenta anche la ΔS_{tot}, poiché $\Delta S_{est} = 0$ per un processo adiabatico. Il valore positivo di ΔS_{tot} è conseguenza del secondo principio per questo processo completamente irreversibile.

2.16. Nell'esempio 2.2 è stata ricavata un'equazione per il lavoro ottenibile da una macchina termica. Dedurre un'espressione analoga per un congegno che produce lavoro scambiando ancora calore con sorgenti calde e fredde, ma le cui proprietà presentano una netta variazione durante il processo.

Come nell'esempio 2.2, le variazioni di entropia delle sorgenti sono date da $\Delta S_H = Q_H/T_H$ e $\Delta S_C = Q_C/T_C$, ove Q_H e Q_C si riferiscono alle sorgenti. Vi è inoltre una variazione di entropia del congegno (macchina), che viene indicata semplicemente con ΔS. La variazione totale di entropia che caratterizza il processo è allora

$$\Delta S_{tot} = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} + \Delta S \qquad (1)$$

Il primo principio scritto per la macchina è

$$\Delta U = Q - W$$

ove ΔU è la variazione di energia interna della macchina. Risolvendo rispetto a W e notando che $Q = -Q_H - Q_C$, si ottiene come conseguenza del primo principio

$$W = -Q_H - Q_C - \Delta U \qquad (2)$$

La combinazione delle (*1*) e (*2*) per eliminare Q_H fornisce l'espressione desiderata:

$$W = -\Delta U - T_H(\Delta S_{tot} - \Delta S) + Q_C\left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right) \qquad (3)$$

Sebbene la (*3*) sia simile alla (*3*) dell'esempio 2.2, le due equazioni si riferiscono a processi di diverso tipo. I processi descritti nell'esempio 2.2 sono ciclici e rappresentano metodi che permettono di convertire con continuità il calore in lavoro, mentre quelli considerati in questo problema possono non essere ciclici o continui. Tuttavia, le due espressioni del lavoro diventano identiche se ΔU e ΔS sono uguali a zero, come per una macchina ciclica.

2.17. Una massa di acqua limpida, $m = 10(\text{lb}_m)$, inizialmente in equilibrio termico con l'atmosfera a 70(°F), viene raffreddata a pressione costante fino a 40(°F) per mezzo di pompe di calore funzionanti tra la massa d'acqua e l'atmosfera. Qual è il minimo lavoro richiesto? Assumere che l'acqua $C_P = 1{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$.

Il minimo lavoro è richiesto nel caso in cui il processo sia reversibile; possiamo immaginare una serie di pompe di calore reversibili operanti in modo da asportare il calore dall'acqua ai vari livelli di temperatura che essa via via assume mentre si raffredda da 70 a 40(°F), e da scaricare il calore all'atmosfera a $T_0 = 70 + 460 = 530(\text{R})$. Ogni pompa di calore asporta una quantità infinitesima di calore δQ e riduce conseguentemente la temperatura dell'acqua. Per una pompa di calore reversibile, la (*2.5*) si può scrivere

$$\frac{|W|}{|Q_C|} = \frac{T_H - T_C}{T_C} = \frac{T_H}{T_C} - 1$$

Con le notazioni qui impiegate T_H diventa T_0 e T_C diventa T, la temperatura dell'acqua; inoltre l'asportazione di una quantità di calore infinitesima δQ con l'impiego di una quantità infinitesima di lavoro δW per una assegnata temperatura T, richiede che l'equazione sia posta in forma differenziale. Così

$$\frac{|\delta W|}{|\delta Q|} = \frac{T_0}{T} - 1$$

Il processo è illustrato nella fig. 2-11.

Fig. 2-11

Si possono togliere i simboli di valore assoluto nella precedente equazione, notando che il valore numerico di δW è negativo (lavoro fatto sul sistema) e che il valore numerico di δQ è anch'esso negativo, *ammesso che δQ sia preso con riferimento all'acqua*. Con questa precisazione, $\delta W/\delta Q$ è positivo e consistente con la condizione che $(T_0/T) > 1$. Si può così scrivere

$$\frac{\delta W}{\delta Q} = \frac{T_0}{T} - 1 \qquad \text{ovvero} \qquad \delta W = T_0 \frac{\delta Q}{T} - \delta Q$$

Tuttavia, $\delta Q/T = dS^t$, dove dS^t è la variazione di entropia dell'acqua (poiché sia δQ che T si riferiscono all'acqua). Inoltre $\delta Q = dH^t$, dove dH^t è la variazione di entalpia dell'acqua. Quest'ultima equazione segue dal risultato dell'esempio 1.7, poiché l'acqua è un sistema PVT chiuso raffreddato a pressione costante. Quindi

$$\delta W = T_0\, dS^t - dH^t$$

e integrando sull'intero processo, durante il quale T_0 è costante, si ottiene

$$W = T_0 \Delta S^t - \Delta H^t \qquad (1)$$

dove ΔS^t e ΔH^t rappresentano variazioni di proprietà dell'acqua. Queste sono valutate mediante la

$$\Delta H^t = mC_P \Delta T$$

che segue dalla (*1.11*) quando C_P è costante, e mediante la

$$\Delta S^t = mC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

che analogamente segue dal risultato del problema 2.9(*b*). Infine si ottiene, sostituendo nella (*1*):

$$W = mC_P\left[T_0 \ln \frac{T_2}{T_1} - (T_2 - T_1)\right]$$

dove gli indici 1 e 2 si riferiscono alle temperature iniziale e finale dell'acqua. Quindi

$$T_1 = 70 + 460 = 530(\text{R}) \qquad T_2 = 40 + 460 = 500(\text{R})$$

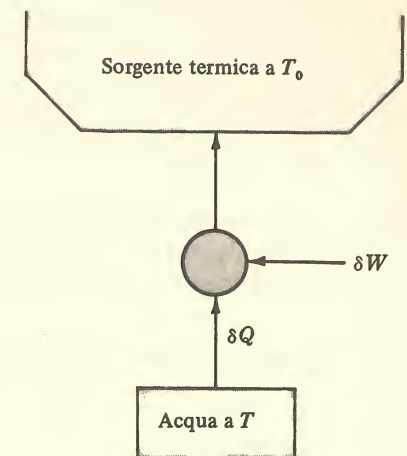
e allora
$$W = 10(\text{lb}_m) \times 1{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})\left[530(\text{R}) \times \ln \frac{500}{530} + 30(\text{R})\right] = -8{,}82(\text{Btu})$$

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

MACCHINE TERMICHE E POMPE DI CALORE (paragrafi 2.1 e 2.2)

2.18. Una macchina reversibile opera secondo un ciclo di Carnot tra le temperature di 800(°F) e 80(°F). Quale percentuale del calore fornito alla macchina può essere convertito in lavoro? *Risp.* 57,1%

2.19. (*a*) Dimostrare che l'efficienza termica di una macchina reversibile operante secondo un ciclo di Carnot è maggiore di quella di una macchina reversibile operante secondo il ciclo Otto tra gli stessi limiti di temperatura. Assumere che il fluido evolvente sia un gas perfetto a capacità termiche costanti. (*b*) A quale rapporto di compressione deve funzionare una macchina reversibile Otto per ottenere la stessa ef-

ficienza termica della macchina di Carnot del problema 2.18? Assumere che il fluido evolvente sia un gas perfetto a capacità termiche costanti e con $\gamma = 1{,}4$. *Risp.* (*b*) $r = 8{,}3$

2.20. Calcolare il minimo lavoro richiesto per produrre 5(lb$_m$) di cubi di ghiaccio da acqua inizialmente a 32(°F). Assumere che l'esterno sia a 80(°F). Il calore di fusione dell'acqua a 32(°F) è 143,4(Btu)/(lb$_m$). *Risp.* 70,0(Btu)

2.21. Il ciclo Joule, rappresentato in fig. 2-12, consiste di due trasformazioni a pressione costante collegate da due adiabatiche. Dimostrare che l'efficienza termica di una macchina termica reversibile, operante secondo questo ciclo con un gas perfetto a capacità termiche costanti come fluido evolvente, è

$$\eta = 1 - r_P^{(1-\gamma)/\gamma}$$

dove $r_P = P_2/P_1 = P_3/P_4$ è chiamato *rapporto di pressione*.

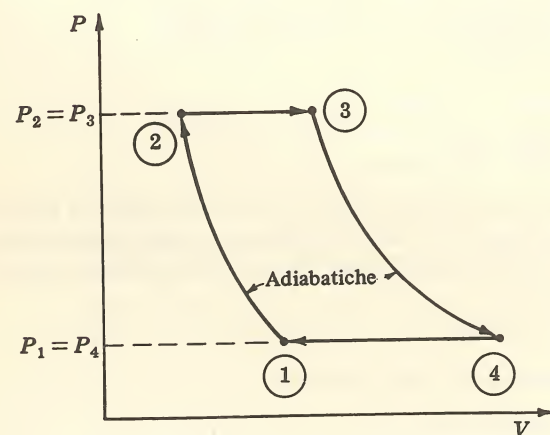



Fig. 2-12

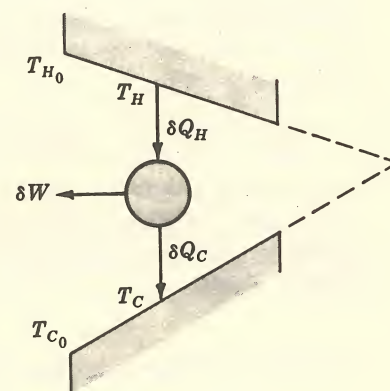



Fig. 2-13

2.22. La figura 2-13 rappresenta una macchina termica che scambia calore con due "sporgenti" a pressione costante e con capacità termiche totali C_{PH} e C_{PC} *finite*. All'inizio del processo, le temperature delle "sorgenti" calda e fredda sono rispettivamente T_{H_0} e T_{C_0}, e mentre il processo si sviluppa, T_H diminuisce mentre T_C aumenta. (*a*) Ricavare un'equazione che esprima il massimo lavoro ottenibile diminuendo la temperatura della sorgente calda da T_{H_0} fino ad una temperatura generica finale T_H. Esprimere i risultati in termini di T_H, C_{PH}, C_{PC}, T_{H_0}, e T_{C_0}. (*b*) Qual è la più bassa temperatura possibile T_H consistente con la soluzione della parte (*a*)?

Risp. (*a*) $W_{max} = C_{PH}(T_{H_0} - T_H) - C_{PC}T_{C_0}[(T_{H_0}/T_H)^{C_{PH}/C_{PC}} - 1]$

(*b*) $T_{H,min} = (T_{C_0}^{C_{PC}} T_{H_0}^{C_{PH}})^{1/(C_{PC}+C_{PH})}$

CALCOLI DI ENTROPIA (Paragrafi 2.3 e 2.4)

2.23. (*a*) Se il sistema considerato nel problema 1.24 consiste di 0,02(lb mole) di un gas perfetto con capacità termica costante $C_V = 5$(Btu)/(lb mole)(R), valutare ΔS^t del gas per le trasformazioni 12, 23 e 31. (*b*) Che valore assumerebbe ΔS^t per la trasformazione 12 se questa fosse invece un'isoterma?

Risp. (*a*) $\Delta S_{12}^t = +0{,}0367$(Btu)/(R), $\Delta S_{23}^t = -0{,}1283$(Btu)/(R), $\Delta S_{31}^t = +0{,}0916$(Btu)/(R)

(*b*) lo stesso

2.24. (*a*) La temperatura di un gas perfetto con capacità termiche costanti viene variata da T_1 a T_2. Mostrare che la ΔS del gas è maggiore se il cambiamento di stato si verifica a pressione costante rispetto al caso a volume costante. (*b*) La pressione di un gas perfetto viene variata da P_1 a P_2 mediante un processo isotermo ed un processo a volume costante. Mostrare che la ΔS del gas è di segno opposto per i due processi.

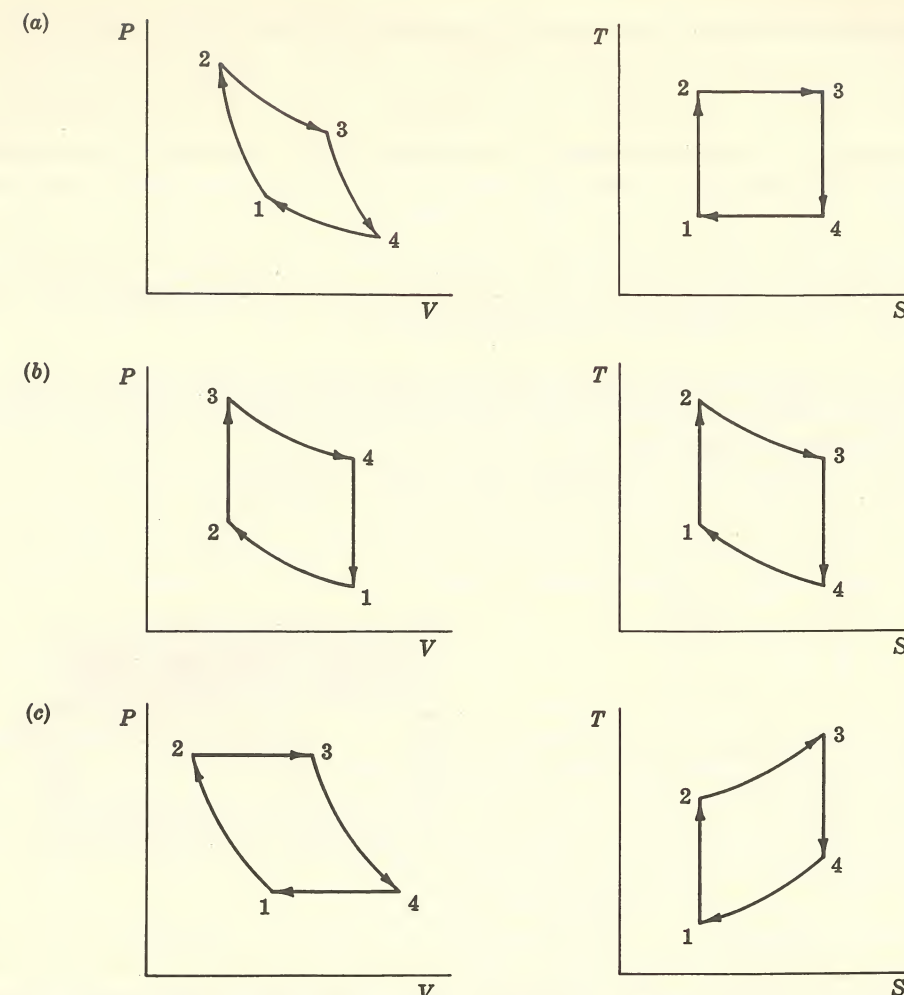



Fig. 2-14

2.25. Nella fig. 2-14 sono rappresentate tre coppie di diagrammi. I diagrammi PV si riferiscono ad un gas perfetto, a capacità termica costante, che segue (*a*) un ciclo reversibile di Carnot, (*b*) un ciclo reversibile Otto (esempio 2.7), e (*c*) un ciclo reversibile Joule (problema 2.21). Le trasformazioni 12 e 34 sono adiabatiche in tutti e tre i casi. I diagrammi TS sono qualitativamente consistenti con i corrispondenti diagrammi PV? *Risp.* (*a*) sì; (*b*) no; (*c*) sì

2.26. Due corpi A e B con capacità termiche totali C_{PA} e C_{PB} costanti, e a differenti temperature iniziali T_{A_0} e T_{B_0}, scambiano calore tra loro in condizioni isobare. Nessuno scambio termico avviene rispetto all'esterno e le temperature di entrambi i corpi si assumono costantemente uniformi. (*a*) Ricavare una espressione per la variazione totale di entropia ΔS dei due corpi in funzione di T_A, la temperatura del corpo A. (*b*) Dimostrare che il processo è irreversibile, mostrando che $\Delta S > 0$. (*c*) Qual è la temperatura di equilibrio del sistema? (*Nota*: il problema 2.10 è un esempio di questo tipo di processo).

Risp. (*a*) $\Delta S = C_{PA} \ln (T_A/T_{A_0}) + C_{PB} \ln \left[\dfrac{T_{B_0} + (C_{PA}/C_{PB})(T_{A_0} - T_A)}{T_{B_0}}\right]$

(*c*) $T_A = T_B = (C_{PA}T_{A_0} + C_{PB}T_{B_0})/(C_{PA} + C_{PB})$

APPLICAZIONI VARIE

2.27. Un gas perfetto caratterizzato da $C_V = 3$ e $C_P = 5$(Btu)/(lb mole)(°F) si espande adiabaticamente e re-

versibilmente da 3(atm) a 1(atm) in un cilindro con pistone. Se $T_1 = 600(°F)$, determinare T_2, ΔU, ΔH e W.

Risp. $T_2 = 223(°F)$, $\Delta U = -W = -1131(Btu)/(lb\ mole)$, $\Delta H = -1885(Btu)/(lb\ mole)$

2.28. Nell'esempio 2.1 si è definita la sorgente termica come un corpo con capacità termica infinita. Mostrare perché la temperatura di un tale corpo rimane costante durante lo scambio di una quantità finita di calore.

2.29. Dimostrare che si ottiene lo stesso risultato dell'esempio 2.1, se la sorgente calda, anziché scambiare calore direttamente con la sorgente fredda, scambia calore con una sorgente intermedia a temperatura T_M, che a sua volta scambia calore con la sorgente fredda.

2.30. La fig. 2-15 rappresenta la relazione tra la temperatura e l'entropia per un sistema PVT chiuso durante un processo reversibile. Valutare il calore fornito al sistema in ognuna delle tre trasformazioni 12, 23 e 31, e per l'intero processo 1231.

Risp. $Q_{12} = 1600(cal)$, $Q_{23} = -1000(cal)$, $Q_{31} = 0$, $Q_{tot} = 600(cal)$

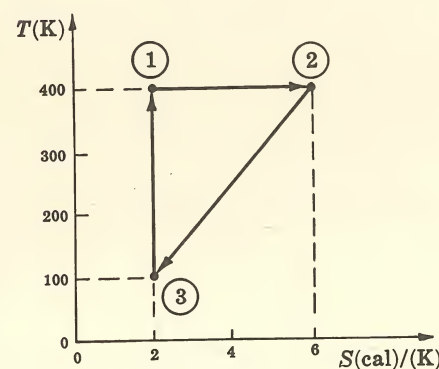



Fig. 2-15

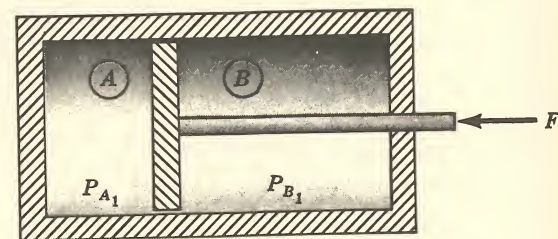



Fig. 2-16

2.31. Un cilindro orizzontale, chiuso da entrambe le estremità, è diviso a metà da un pistone libero. Il cilindro non assorbe né conduce calore ed il pistone è perfettamente lubrificato nel cilindro. La metà di sinistra del cilindro contiene una lb mole di un gas ideale a 2(atm) e 60(°F). Il gas è caratterizzato da capacità termiche costanti, $C_V = 5$ e $C_P = 7(Btu)/(lb\ mole)(°F)$. Nella metà di destra del cilindro viene fatto il vuoto ed il pistone è temporaneamente bloccato da fermi. Vengono effettuate le seguenti operazioni: (1) i fermi vengono rimossi, permettendo al gas alla sinistra di espandersi muovendo il pistone verso l'estremità di destra del cilindro; (2) attraverso l'estremità di destra del cilindro viene inserita una barra che esercita una forza sul pistone spostandolo leggermente all'indietro rispetto alla sua posizione iniziale.

(*a*) Qual è la temperatura del gas in seguito al processo 1, una volta raggiunto l'equilibrio interno?

(*b*) Qual è la temperatura del gas alla fine del processo 2, assumendo che il processo sia reversibile ed adiabatico?

(*c*) Qual è la pressione del gas alla fine del processo 2?

(*d*) Qual è il lavoro W che interessa il processo 2?

(*e*) Qual è la ΔS per il processo 1 e per i processi combinati 1 e 2?

Risp. (*a*) 60(°F), (*b*) 226(°F), (*c*) 2,64(atm), (*d*) −830(Btu), (*e*) 1,386(Btu)/(R) per entrambi

2.32. La fig. 2-16 rappresenta un cilindro chiuso diviso in due camere disuguali A e B da un pistone che è libero di muoversi, tranne che è inizialmente impedito a muoversi per effetto di una forza F applicata all'asse del pistone che si estende attraverso l'estremità di destra del cilindro. Sia le pareti del cilindro che il pistone sono isolanti termici perfetti, cosicché nessuno scambio di calore si stabilisce tra le camere né con l'esterno. Le due camere contengono quantità definite dello stesso gas perfetto, che può

essere assunto a capacità termiche costanti: $C_V = 5$ e $C_P = 7(cal)/(g\ mole)(K)$. La superficie del pistone ha un'area di $0,1(m)^2$ ed il cilindro permette una corsa libera di 1(m). La posizione iniziale del pistone è tale che la camera A rappresenti 1/3 del volume totale. Le condizioni iniziali sono le seguenti:

$$P_{A_1} = 4(atm) \qquad P_{B_1} = 2(atm)$$
$$T_{A_1} = 127(°C) \qquad T_{B_1} = 27(°C)$$

La forza F viene lentamente ridotta in modo da permettere al pistone di muoversi verso destra fino a raggiungere l'equilibrio delle pressioni nelle due camere. Assumendo che il processo sia reversibile, determinare $P_{A_2} = P_{B_2} = P_2$, le temperature T_{A_2} e T_{B_2}, ed il lavoro fatto dal sistema contro la forza esterna F.

Risp. $P_2 = 2,62(atm)$, $T_{A_2} = 81,4(°C)$, $T_{B_2} = 51,0(°C)$, $W = 276(cal)$

2.33. Un cilindro chiuso è diviso in due camere disuguali A e B mediante un pistone che è libero di muoversi, tranne che nelle condizioni iniziali, nelle quali il suo movimento è impedito da un fermo (vedi fig. 2-17). Sia le pareti del cilindro che il pistone sono isolanti termici perfetti, cosicché nessuno scambio di calore può avvenire tra le camere o con l'esterno. Le due camere contengono quantità definite dello stesso gas perfetto, che può essere assunto con capacità termiche costanti. La camera A inizialmente contiene n_A moli a T_{A_1} e P_{A_1}; la camera B inizialmente contiene n_B moli a T_{B_1} e P_{B_1}, essendo $P_{A_1} > P_{B_1}$. Se viene rimosso il fermo in modo che il pistone sia libero di muoversi fino all'equilibrio delle pressioni nelle due camere, la variazione di entropia conseguente al processo sarà minore, uguale o maggiore di zero per:

(*a*) l'intero sistema, costituito da A e da B,

(*b*) la camera A

(*c*) la camera B.

La pressione finale $P_{A_2} = P_{B_2} = P_2$ può essere determinata con i metodi della termodinamica? Le temperature finali T_{A_2} e T_{B_2} possono essere determinate con i metodi della termodinamica? Come sarebbe cambiato il problema se il pistone fosse un buon conduttore del calore?

Risp. Maggiore di zero in ogni caso, (*a*), (*b*) e (*c*). La pressione finale può essere determinata e risulta:

$$P_2 = \frac{n_A T_{A_1} + n_B T_{B_1}}{\dfrac{n_A T_{A_1}}{P_{A_1}} + \dfrac{n_B T_{B_1}}{P_{B_1}}}$$

Le temperature finali T_{A_2} e T_{B_2} *non* possono venire determinate quando il pistone non è conduttore. Quando il pistone è conduttore il problema è equivalente al problema 1.16.

2.34. Un sistema costituito da un gas contenuto in un cilindro con pistone effettua, tra uno stato di equilibrio iniziale e quello finale, una trasformazione *irreversibile* che provoca un aumento della sua energia interna pari a 30(Btu). Durante il processo il sistema riceve una quantità di calore pari a 100(Btu) da una sorgente termica a 1000(R).

Viene quindi ripristinato lo stato iniziale del sistema mediante un processo *reversibile*, durante il quale la trasmissione di calore avviene solamente tra il sistema e la sorgente termica a 1000(R).

La variazione di entropia della sorgente termica conseguente ad entrambi i processi è pari a +0,01(Btu)/ /(R). Calcolare (*a*) il lavoro compiuto dal sistema durante il primo processo (irreversibile), (*b*) lo scambio termico rispetto al sistema durante il secondo processo (reversibile), (*c*) il lavoro compiuto dal sistema durante il secondo processo.

Risp. (*a*) 70(Btu), (*b*) −110(Btu), (*c*) −80(Btu)

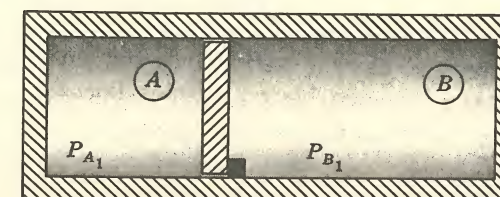



Fig. 2-17

CAPITOLO 3

Formulazioni matematiche della termodinamica

Le relazioni quantitative fornite dai principi della termodinamica trovano impiego nella risoluzione di due tipi di problemi del tutto differenti. Il primo riguarda i *processi* e le equazioni impiegate concernono le relazioni fra le variazioni delle proprietà di un sistema e la quantità di energia trasferita fra il sistema e l'esterno.

Una seconda ed egualmente importante utilizzazione della termodinamica si ha nella esplicitazione delle relazioni fra le *proprietà* di equilibrio di un sistema. Per ricavare queste equazioni si parte dalla considerazione di processi, poiché i principi della termodinamica includono le quantità Q e W, che non sono delle proprietà bensì delle quantità collegate con le trasformazioni del sistema. Tuttavia, nel caso di processi reversibili Q e W possono venire sostituite da espressioni che coinvolgono soltanto delle proprietà e le equazioni che ne risultano diventano allora delle relazioni generali fra le proprietà di equilibrio, non più vincolate al tipo particolare di processo che si è inizialmente scelto per la loro deduzione. Queste proprietà sono funzioni delle variabili di stato e vengono spesso chiamate *funzioni di stato.* Mediante considerazioni puramente matematiche, è possibile ricavare un grande numero di equazioni che collegano fra loro le funzioni di stato. Questo capitolo è dedicato allo sviluppo di tali equazioni e costituisce una raccolta di numerose equazioni che verranno impiegate nei capitoli successivi.

3.1 DIFFERENZIALI ESATTI E FUNZIONI DI STATO

La descrizione matematica delle trasformazioni che avvengono nei sistemi fisici porta spesso ad espressioni differenziali della forma:

$$C_1\,dX_1 + C_2\,dX_2 + \cdots + C_n\,dX_n \equiv \sum (C_i\,dX_i) \qquad (3.1)$$

dove le X_i sono variabili indipendenti e le C_i sono funzioni delle X_i. Qualora sia possibile porre l'espressione differenziale (*3.1*) uguale a dY, cioè al differenziale di una *funzione* Y, dove

$$Y = Y(X_1, X_2, \ldots, X_n)$$

la *forma* differenziale (*3.1*) viene detta *esatta* e si può scrivere:

$$dY = C_1\,dX_1 + \cdots + C_n\,dX_n \equiv \sum (C_i\,dX_i) \qquad (3.2)$$

La matematica fornisce una *definizione* del differenziale di una tale funzione:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{X_j} dX_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_j} dX_2 + \cdots + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_n}\right)_{X_j} dX_n \equiv \sum \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i}\right)_{X_j} dX_i$$

dove l'indice X_j apposto alle derivate parziali significa che tutte le X_i vengono tenute costanti ad eccezione di quella rispetto a cui si effettua la derivazione. Poiché le X_i sono indipendenti, quest'ultima equazione e la (*3.2*) si possono eguagliare termine a termine ottenendo:

$$C_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)_{X_j}, \quad \ldots, \quad C_n = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_n}\right)_{X_j} \quad \text{ovvero} \quad C_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i}\right)_{X_j} \qquad (3.3)$$

Da ciò risulta che quando la forma differenziale (*3.1*) è esatta, le C_i vengono interpretate come i coefficienti differenziali parziali dell'equazione di definizione di dY, e ciascuna C_i e la sua corrispondente X_i si dicono fra loro *coniugate.*

Se Y è continua con le sue derivate, per qualsiasi coppia di variabili indipendenti X_k ed X_l vale la condizione matematica secondo cui

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_k\,\partial X_l} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_l\,\partial X_k}$$

Dalla (*3.3*) si ha

$$C_k = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_k}\right)_{X_j} \quad \text{e} \quad C_l = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_l}\right)_{X_j}$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial C_k}{\partial X_l}\right)_{X_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_l\,\partial X_k} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial C_l}{\partial X_k}\right)_{X_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_k\,\partial X_l}$$

e come risultato si ottiene l'importante equazione:

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_k}{\partial X_l}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial C_l}{\partial X_k}\right)_{X_j}} \qquad (3.4)$$

Questa equazione vale per due coppie qualsiasi di variabili coniugate (C_l, X_l) e (C_k, X_k) della espressione di un differenziale esatto e rappresenta una condizione necessaria e sufficiente perché la forma differenziale (*3.1*) sia esatta.

Nella relazione fra proprietà di stato (*2.6*), $dU = T\,dS - P\,dV$, U è una funzione di S e di V, per cui $T\,dS - P\,dV$ deve essere una forma differenziale esatta. Per relazioni fra le proprietà di stato di questo tipo, la (*3.4*) viene usata non per provare se una forma differenziale è esatta, ma piuttosto per fornire delle relazioni termodinamiche aggiuntive. Così, dalla (*2.6*) si può ricavare

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Esempio 3.1. Data la forma differenziale esatta $dx = M\,dy + N\,dz - P\,dw$, scrivere le relazioni risultanti dall'applicazione della (*3.4*).

Le tre equazioni che conseguono dalla (*3.4*) sono

$$\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_{y,w} = \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{z,w} \qquad \left(\frac{\partial M}{\partial w}\right)_{y,z} = -\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{w,z} \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial w}\right)_{z,y} = -\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{w,y}$$

Vi sono molte altre proprietà dei differenziali esatti, oltre al criterio (*3.4*), che sono importanti nella termodinamica. Se $dY = \Sigma\,(C_i\,dX_i)$ è una forma differenziale esatta, segue che:

I. Il valore dell'integrale $\Delta Y = \int_A^B \sum (C_i\,dX_i)$ è indipendente dal cammino seguito per andare dal punto A al punto B.

II. L'integrale esteso ad un qualsiasi cammino ciclico $\oint dY = \oint \sum (C_i\,dX_i)$ è identicamente uguale a zero.

III. La funzione Y, definita soltanto in base alla $dY = \sum (C_i\,dX_i)$, può venire determinata soltanto a meno di una costante additiva.

Esempio 3.2. Quali applicazioni delle proprietà dei differenziali esatti ora elencate sono già state fatte nei capitoli 1 e 2?

Gli assiomi 1 e 3 all'inizio del capitolo 2 identificano formalmente l'energia interna e l'entropia come proprietà intrinseche di un sistema. Quindi U ed S sono funzioni delle variabili di stato ed i loro differenziali devono essere esatti. In precedenza, nel capitolo 1 si era affermato che ΔU deve dipendere soltanto dagli stati estremi del sistema ed essere dunque indipendente dal cammino.

Nell'esempio 2.2 si è utilizzato il fatto che $\Delta S_{macchina}$ e $\Delta U_{macchina}$ sono nulle poiché la macchina funziona secondo un ciclo, ritornando periodicamente al suo stato iniziale.

E' stato inoltre mostrato che l'integrazione della (*2.7*) o della (*2.9*) porta ad un'equazione per S che contiene una costante di integrazione S_0, di cui non può venire determinato nessun valore.

Le proprietà di U e di S corrispondenti ai punti I e II sono comuni a tutte le funzioni termodinamiche proprie e i differenziali di tutte queste funzioni risultano esatti in base alle prove sperimentali e all'esperienza. Queste funzioni vengono chiamate in vari modi: *funzioni di stato, proprietà di stato, variabili di stato* o ancora *funzioni del punto.*

Il punto III stabilisce il limite entro cui considerazioni di tipo puramente matematico possono riuscire di aiuto nella deduzione dei valori di una funzione termodinamica Y definita mediante la (*3.2*). Esso non esclude l'esistenza di valori assoluti di Y, ma implica che tali valori debbano venire ottenuti per altra via.

Esempio 3.3. Si possono scrivere delle espressioni differenziali della forma (*3.1*) che *non* soddisfano la condizione di differenziale esatto (*3.4*). Per esempio, si consideri la forma differenziale $y\,dx - x\,dy$: l'equazione (*3.4*) non risulta soddisfatta poiché $1 \neq -1$. *Non* vi è quindi *nessuna* funzione di x e di y il cui differenziale sia dato da tale espressione.

D'altra parte, per la forma differenziale $y\,dx + x\,dy$, la (*3.4*) è soddisfatta e tale espressione è un differenziale esatto. Infatti, $y\,dx + x\,dy$ è il differenziale della funzione $z(x, y) = yx$.

Esempio 3.4. Certi differenziali della termodinamica non sono esatti. Per esempio, l'equazione

$$\delta Q_{rev} = dU + P\,dV \tag{3.5}$$

esprime il primo principio per un sistema PVT che subisce una trasformazione reversibile. Sebbene le variabili nel secondo membro siano funzioni di stato, si può dimostrare che Q_{rev} non lo è.

Se si considera U funzione di T e di V, sarà

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \tag{3.6}$$

Combinando la (*3.5*) con la (*3.6*), si ottiene

$$\delta Q_{rev} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$
$$= M\,dV + N\,dT$$

Differenziando M rispetto a T ed N rispetto a V, si ricava

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T}$$

Poiché U è una funzione di T e di V, le sue derivate seconde miste devono essere uguali. Ma $(\partial P/\partial T)_V$ risulta, in base all'esperienza, in generale diversa da zero, per cui la (*3.4*) non è soddisfatta. Quindi δQ_{rev} non è un differenziale esatto e Q_{rev} non è una funzione di stato. Il simbolo δ viene usato davanti a Q proprio per richiamare l'attenzione su questo fatto.

Esempio 3.5. Spesso una forma differenziale non esatta può essere resa esatta dividendo tutta l'espressione per una qualche funzione delle variabili indipendenti. Tale funzione viene detta un *denominatore integrante* ed è noto che nel caso di due variabili indipendenti un simile denominatore integrante esiste sempre.

Nell'esempio 3.3 si è mostrato che la forma differenziale $y\,dx - x\,dy$ non è esatta. Tuttavia, se la si divide per x^2, essa diventa un differenziale esatto:

$$dw = \frac{y}{x^2}dx - \frac{1}{x}dy$$

Infatti, applicando a tale espressione la (*3.4*) si perviene a $1/x^2 = 1/x^2$, per cui il criterio risulta soddisfatto. Inoltre si riconosce subito che $w = -y/x$.

Nell'esempio 3.4 è stato mostrato che l'espressione

$$\delta Q_{rev} = dU + P\,dV$$

non è un differenziale esatto. Tuttavia, dividendola per la temperatura assoluta T si ha

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \tag{3.7}$$

dove si è fatto uso della (*2.1*). L'assioma 3 del capitolo 2 afferma che S è una proprietà di stato e, come tale, essa dovrebbe essere funzione di U e di V, se queste variabili caratterizzano il sistema. Quindi dS dovrebbe essere un differenziale esatto e la (*3.7*) dovrebbe soddisfare il criterio (*3.4*).

Eliminando dU nella (*3.7*) per mezzo della (*3.6*), si ha

$$dS = \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$
$$= M'\,dV + N'\,dT$$

da cui

$$\left(\frac{\partial M'}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2}$$
$$\left(\frac{\partial N'}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T}\right)$$

Se la (*3.4*) deve essere soddisfatta, è evidente da queste equazioni che deve essere

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2} = 0$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{3.8}$$

L'equazione (*3.8*), in effetti, è un'equazione standard per i sistemi PVT ad una sola fase, ed è stata qui ricavata in base al fatto che l'entropia S di un tale sistema è una funzione di stato e che dS è un differenziale esatto nelle variabili V e T. La validità della (*3.8*) si può verificare per via sperimentale e si sa che è corretta per tali sistemi. (La sua validità per un gas perfetto è banale.) Ciò costituisce semplicemente un'altra prova della validità degli assiomi fondamentali che formano la base della termodinamica.

3.2 RELAZIONI FRA LE DERIVATE PER I SISTEMI A DUE VARIABILI INDIPENDENTI

Questo paragrafo è dedicato allo sviluppo di alcune utili relazioni fra le derivate parziali prime per il caso, di particolare importanza nella termodinamica, di un sistema che può essere completamente specificato fissando due variabili di stato. Se si indicano con y e con z queste variabili, qualsiasi altra funzione di stato x è allora legata ad y e z da un'equazione della forma

$$f(x, y, z) = 0$$

Poiché qualsiasi coppia delle tre variabili si può scegliere come indipendente, questa relazione funzionale può essere ulteriormente espressa nelle tre forme alternative

$$x = x(y, z) \qquad y = y(x, z) \qquad z = z(x, y)$$

Scegliendo arbitrariamente le prime due di queste equazioni, si possono scrivere per i differenziali totali dx e dy le espressioni:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{3.9}$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{3.10}$$

Eliminando il differenziale dy fra la (*3.9*) e la (*3.10*), si ha:

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0 \tag{3.11}$$

Poiché x e z sono variabili indipendenti, i coefficienti di dx e di dz devono essere identicamente nulli perché la (*3.11*) abbia validità generale, per cui:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} \tag{3.12}$$

e

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

che, in virtù della (*3.12*), si può anche scrivere

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{3.13}$$

Se si divide la (*3.9*) per il differenziale di una quarta variabile di stato dw, si ha

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\frac{dz}{dw}$$

Imponendo la restrizione di z costante, questa equazione si riduce a

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z$$

da cui

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \tag{3.14}$$

Se si considera ora x come una funzione di y e di w, si ha

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w dy + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y dw$$

Dividendo questa equazione per dy col vincolo di z costante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \tag{3.15}$$

Le equazioni di questo paragrafo, ovvero loro modificazioni, forniscono la base per molte delle trasformazioni impiegate nella termodinamica dei sistemi a due sole variabili indipendenti.

Esempio 3.6. Se per un sistema PVT, V è una funzione di P e di T, allora

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{3.16}$$

I coefficienti differenziali parziali di questa equazione sono direttamente legati a due proprietà che vengono comunemente tabulate per le sostanze pure:

(*a*) Il *coefficiente di dilatazione volumetrica* β, definito dalla

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.17}$$

(*b*) Il *coefficiente di comprimibilità isoterma* κ, definito dalla

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.18}$$

Sostituendo nella (*3.16*), si ottiene:

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP \tag{3.19}$$

Poiché si sa che dV è un differenziale esatto, deve risultare verificata la (*3.4*), e quindi

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P \tag{3.20}$$

Per il caso particolare di un gas perfetto, $PV = RT$, per cui, differenziando, si trova che

$$\beta = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \kappa = \frac{1}{P} \qquad \text{(gas perfetto)}$$

In questo caso la (*3.19*) diventa

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \qquad \text{(gas perfetto)} \tag{3.21}$$

Qualora si ponga

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

la (*3.13*) diventa

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ovvero, per la (*3.12*),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T}$$

ed in virtù delle (*3.17*) e (*3.18*) questa equazione si riduce infine alla

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

Per un gas perfetto, tale equazione si semplifica nella $(\partial P/\partial T)_V = P/T$, che può venire confermata direttamente per differenziazione della $PV = RT$.

Esempio 3.7. Se si applica la (*3.15*) ad un sistema PVT e si pone

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

e se inoltre si fa coincidere w con U, la (*3.15*) diventa

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Secondo la (*1.8*)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{-1} = \frac{1}{C_V}$$

Inoltre dalla (*2.6*) si ha

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U - \frac{P}{C_V} \quad \text{ovvero} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{P}{C_V}$$

Questa equazione fornisce la derivata dT/dV per una trasformazione ad energia interna costante. Un esempio di un processo di questo tipo è l'espansione di Joule, in cui un gas, inizialmente racchiuso in una parte di un

recipiente a pareti rigide ed isolato, viene lasciato espandere in modo da riempire l'intero recipiente. In questo processo Q e W sono nulli e quindi $\Delta U = 0$. La quantità $(\partial T/\partial V)_S$ è la derivata della temperatura rispetto al volume per una trasformazione adiabatica reversibile o *isoentropica*.

Per un gas perfetto, U è una funzione della sola temperatura. Quindi, se U è costante, tale sarà anche T e, per un gas perfetto, $(\partial T/\partial V)_U = 0$. In questo caso

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{P}{C_V}$$

che, per una trasformazione adiabatica reversibile, si può scrivere

$$dT = -(P/C_V)\, dV$$

Dividendo per T e sostituendo R/V al posto di P/T, si ottiene

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$$

Questa stessa equazione è stata già ricavata nell'esempio 1.10 e nell'esempio 2.5 con metodi del tutto differenti; essa porta alla relazione

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

per la compressione o espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto con capacità termiche costanti.

3.3 TRASFORMAZIONI DI LEGENDRE

La relazione fondamentale fra le proprietà di stato per un sistema PVT chiuso è stata sviluppata nel capitolo 2:

$$dU = T\,dS - P\,dV \qquad (2.6)$$

Questa equazione implica che U sia sempre una funzione delle variabili S e V per qualsiasi sistema chiuso. Tuttavia la scelta di S e di V come variabili non è sempre conveniente: si possono spesso impiegare vantaggiosamente altre coppie di variabili. E' allora utile definire delle nuove funzioni i cui differenziali totali siano consistenti con la (*2.6*), ma per le quali le variabili naturali siano coppie di variabili diverse da S e V. Così, nel capitolo 1 si è trovato conveniente definire l'entalpia H mediante l'equazione

$$H = U + PV \qquad (1.6)$$

Differenziando la (*1.6*) si ottiene

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

che, combinata con la (*2.6*), fornisce

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

da cui si vede che S e P sono le variabili naturali o speciali per la funzione H applicata ad un sistema PVT chiuso.

In generale, non è possibile definire delle nuove funzioni termodinamiche combinando a caso le variabili. Vi è, per esempio, il requisito della consistenza dimensionale. Fortunatamente, esiste un metodo matematico standard per la definizione sistematica di funzioni del tipo richiesto: la *trasformazione di Legendre.*

Si riconsideri la forma differenziale esatta presentata in precedenza in questo capitolo:

$$dY = C_1\,dX_1 + C_2\,dX_2 + \cdots + C_n\,dX_n \qquad (3.2)$$

Le trasformazioni di Legendre definiscono delle funzioni legate ad Y per le quali i gruppi di variabili contengono una o più delle C_i in luogo delle variabili coniugate X_i. Per una forma differenziale totale che presenta n variabili, vi sono $2^n - 1$ possibili trasformazioni di Legendre, cioè:

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_1 &= \mathcal{T}_1(C_1, X_2, X_3, \ldots, X_n) = Y - C_1X_1\\
\mathcal{T}_2 &= \mathcal{T}_2(X_1, C_2, X_3, \ldots, X_n) = Y - C_2X_2\\
&\vdots\\
\mathcal{T}_n &= \mathcal{T}_n(X_1, X_2, X_3, \ldots, C_n) = Y - C_nX_n\\
\mathcal{T}_{1,2} &= \mathcal{T}_{1,2}(C_1, C_2, X_3, \ldots, X_n) = Y - C_1X_1 - C_2X_2\\
\mathcal{T}_{1,3} &= \mathcal{T}_{1,3}(C_1, X_2, C_3, \ldots, X_n) = Y - C_1X_1 - C_3X_3\\
&\vdots\\
\mathcal{T}_{1,\ldots,n} &= \mathcal{T}_{1,\ldots,n}(C_1, C_2, C_3, \ldots, C_n) = Y - \Sigma\,(C_iX_i)
\end{aligned} \qquad (3.22)$$

Ciascuna delle $\mathcal{T}$ nelle (*3.22*) rappresenta una nuova *funzione* ed in ciascun caso le variabili indipendenti, mostrate in parentesi, sono le variabili *canoniche*[1] per quella funzione. Così la (*3.22*) fornisce un formulario per la definizione di un gruppo di nuove funzioni consistente con una particolare forma differenziale esatta ed individua quelle variabili che sono le uniche per ciascuna funzione ad avere la proprietà speciale seguente: quando una funzione di trasformazione $\mathcal{T}$ è nota come una funzione delle sue n variabili canoniche, le n variabili rimanenti, fra quelle che compaiono nella forma differenziale esatta di partenza (le X_i e le loro coniugate C_i), possono essere ritrovate differenziando la $\mathcal{T}$. E ciò non è vero in generale per gruppi di variabili che vengano scelti arbitrariamente.

Per esempio, se $Y = Y(X_1, X_2, X_3)$ allora

$$dY = C_1\,dX_1 + C_2\,dX_2 + C_3\,dX_3 \qquad (A)$$

Dalla (*3.22*), $\mathcal{T}_1(C_1, X_2, X_3) = Y - C_1X_1$. Per semplificare le notazioni, questa funzione verrà indicata con Z. Così

$$Z = Y - C_1X_1 \qquad (B)$$

Differenziando $Z = Z(C_1, X_2, X_3)$, si ha

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial C_1}\right)_{X_2,X_3} dC_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{C_1,X_3} dX_2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_3}\right)_{C_1,X_2} dX_3 \qquad (C)$$

Il differenziale dZ si può anche ricavare dalla (B):

$$dZ = dY - C_1\,dX_1 - X_1\,dC_1$$

e sostituendo in questa espressione a dY l'espressione (A), si ottiene:

$$dZ = -X_1\,dC_1 + C_2\,dX_2 + C_3\,dX_3 \qquad (D)$$

Il confronto fra la (C) e la (D) mostra che:

$$X_1 = -\left(\frac{\partial Z}{\partial C_1}\right)_{X_2,X_3} \qquad C_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{C_1,X_3} \qquad C_3 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_3}\right)_{C_1,X_2}$$

Quindi dalle variabili originarie X_1, X_2 ed X_3 e dalle loro coniugate C_1, C_2 e C_3 dell'espressione differenziale (A) si ha Z come funzione di C_1, X_2 ed X_3 e le variabili rimanenti X_1, C_2 e C_3 sono date dalle derivate di Z.

Esempio 3.8. La relazione fondamentale fra le proprietà di stato (*2.6*) per un sistema PVT chiuso collega $U = U(V, S)$ alle due variabili V ed S:

$$dU = -P\,dV + T\,dS \qquad (2.6)$$

Nell'applicare la (*3.22*), si identificano C_1 e C_2 con $-P$ e T, e X_1 ed X_2 con V ed S. Vi sono $2^2 - 1 = 3$ trasformazioni di Legendre possibili legate ad U, che sono date da

[1] L'aggettivo *canoniche* significa che le variabili sono conformi ad uno schema, che è contemporaneamente semplice e chiaro.

$$\begin{aligned} H &= H(P,S) = U + PV \\ A &= A(V,T) = U - TS \\ G &= G(P,T) = U + PV - TS \end{aligned} \qquad (3.23)$$

La prima di queste tre funzioni è l'entalpia, che si è già introdotta in precedenza. Le funzioni A e G sono la *funzione di Helmholtz* e la *funzione di Gibbs*, rispettivamente. (Entrambe vengono talvolta chiamate *energie libere* ed in questo caso la specificazione *di Helmholtz* e *di Gibbs* è ancora opportuna per distinguerle l'una dall'altra. In Europa, molto spesso A viene chiama *energia libera* e G *entalpia libera*.)

Come risultato della definizione di entalpia, si è in precedenza ricavata l'equazione:

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

E' chiaro che T e V devono venire identificate con i coefficienti differenziali parziali di dS e di dP. Quindi

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \text{e} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Da queste relazioni si vede che, se si conosce H come funzione di S e di P, si possono ritrovare per differenziazione le due proprietà rimanenti che compaiono nel secondo membro dell'equazione (*2.6*) di partenza.

Esempio 3.9. Le proprietà T, S, P e V assumono il ruolo di variabili naturali nella trattazione standard della termodinamica classica dei sistemi PVT. Risulta evidente dall'esempio 3.8 che ciò consegue dalla forma particolare della relazione fondamentale fra le proprietà di stato (*2.6*),che costituisce la base per le definizioni di H, A e G. Si potrebbe, tuttavia, procedere in maniera differente trasformando la relazione fondamentale fra le proprietà di stato nella forma

$$dS = \frac{P}{T}dV + \frac{1}{T}dU$$

Questa equazione è stata infatti usata nell'esempio 2.8. Essa esprime la variabile dipendente S in funzione di V e di U.

Come nell'esempio 3.8, vi sono tre possibili trasformazioni di Legendre:

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega\left(\frac{P}{T}, U\right) = S - \frac{P}{T}V \\ \Psi &= \Psi\left(V, \frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U \\ \Phi &= \Phi\left(\frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right) = S - \frac{P}{T}V - \frac{1}{T}U \end{aligned} \qquad (3.24)$$

Le funzioni definite dalla (*3.24*) sono chiamate *funzioni di Massieu* e Φ viene spesso detta *funzione di Planck*. Partendo da questa formulazione, si può sviluppare una serie completa di equazioni termodinamiche. Tuttavia le variabili intensive naturali (si veda il par. 1.8) per questo sistema sono $1/T$ e P/T. Queste variabili, così come le funzioni di Massieu, entrano in gioco naturalmente nella meccanica statistica e nella termodinamica dei processi irreversibili, ma risultano meno direttamente collegate all'esperienza e meno utili nella descrizione dei processi reali di T e P, che sono le variabili intensive più comunemente impiegate.

3.4 PRINCIPALI RELAZIONI FRA LE PROPRIETA' DI STATO PER SISTEMI PVT DI COMPOSIZIONE VARIABILE

Come importante applicazione dei principi discussi nei paragrafi precedenti, si consideri un sistema PVT omogeneo formato da m specie chimiche presenti con i numeri di moli $n_1, n_2, \ldots, n_m$. L'energia interna, l'entropia ed il volume sono proprietà estensive, per cui le proprietà totali del sistema sono nU, nS ed nV, dove U, S e V sono le proprietà molari ed n è il numero totale di moli di tutte le specie chimiche presenti. Nel caso particolare di un processo reversibile in cui tutte le n_i rimangono *costanti*, si ha

$$\delta Q_{rev} = T\,d(nS) \qquad \delta W_{rev} = P\,d(nV)$$

da cui

$$d(nU) = T\,d(nS) - P\,d(nV) \qquad (3.25)$$

L'equazione (*3.25*) è una forma differenziale esatta e, secondo la (*3.3*),

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)}\right]_{nV,n} = T \qquad (3.26)$$

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)}\right]_{nS,n} = -P \qquad (3.27)$$

L'ulteriore indice n indica che *tutte le* n_i sono tenute costanti.

Nel caso *generale*, tuttavia, nU deve essere considerata una funzione delle n_i, oltre che di nS e di nV. Si può allora scrivere formalmente per il differenziale totale di nU

$$d(nU) = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)}\right]_{nV,n} d(nS) + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)}\right]_{nS,n} d(nV) + \sum_{i=1}^{m}\left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nS,nV,n_j} dn_i \qquad (3.28)$$

dove l'indice n_j significa che tutti i numeri di moli eccetto n_i sono tenuti costanti. Combinando le (*3.26*), (*3.27*) e (*3.28*), si ottiene

$$d(nU) = T\,d(nS) - P\,d(nV) + \Sigma\,\mu_i\,dn_i \qquad (3.29)$$

dove μ_i è il *potenziale chimico*, definito dalla

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nS,nV,n_j}$$

ed il simbolo di sommatoria rappresenta la somma rispetto a tutte le specie chimiche.

L'equazione (*3.29*) è la relazione fondamentale fra le proprietà di stato per un *sistema PVT omogeneo di composizione variabile* e costituisce la base per tutte le relazioni derivate fra le proprietà di stato di tali sistemi. Il sistema può essere aperto o chiuso e le variazioni di composizione possono risultare o da reazione chimica o da trasporto di materia o da entrambi. L'equazione (*3.25*) è un caso particolare della (*3.29*), valida per sistemi con numeri di moli fissati. Inoltre la (*3.25*) [ovvero la (*2.6*)] vale anche per *tutti i processi che collegano stati di equilibrio di un qualsiasi sistema PVT chiuso*, sia esso omogeneo o eterogeneo ed indipendentemente da variazioni dei numeri di moli dovute a reazione chimica.

Le equazioni di questo paragrafo e quelle che seguono potrebbero venire basate egualmente bene su proprietà per unità di massa (*specifiche*) anziché su proprietà molari. Il simbolo n rappresenterebbe allora la massa invece del numero dei moli.

Vi sono $m + 2$ variabili nella (*3.29*) e quindi $2^{m+2} - 1$ possibili trasformate di Legendre collegate ad U. Tuttavia, soltanto tre di queste trovano ampio impiego. Esse sono l'entalpia, la funzione di Helmholtz e la funzione di Gibbs, le quali tutte sono state definite in precedenza nell'esempio 3.8.

$$(nH) = (nU) + P(nV) \qquad (3.30)$$

$$(nA) = (nU) - T(nS) \qquad (3.31)$$

$$(nG) = (nU) + P(nV) - T(nS) \qquad (3.32)$$

Prendendo i differenziali totali delle (*3.30*), (*3.31*) e (*3.32*) ed utilizzando la (*3.29*) per eliminare $d(nU)$, si ottengono le espressioni differenziali di $d(nH)$, $d(nA)$ e $d(nG)$ in forme che mettono in gioco le loro variabili canoniche:

$$\begin{aligned} d(nH) &= T\,d(nS) + (nV)\,dP + \Sigma\,\mu_i\,dn_i && (3.33) \\ d(nA) &= -(nS)\,dT - P\,d(nV) + \Sigma\,\mu_i\,dn_i && (3.34) \\ d(nG) &= -(nS)\,dT + (nV)\,dP + \Sigma\,\mu_i\,dn_i && (3.35) \end{aligned}$$

Un certo numero di utili relazioni segue dal fatto che le (*3.29*), (*3.33*), (*3.34*) e (*3.35*) sono forme differenziali esatte. Secondo la (*3.3*),

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} \qquad (3.36)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} \qquad (3.37)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \qquad (3.38)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \qquad (3.39)$$

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nS,nV,n_j} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{nS,P,n_j} = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{nV,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.40)$$

Le equazioni (*3.36*)-(*3.39*) sono state scritte in termini di proprietà molari, anziché totali. Ciò è lecito in quanto tutte le n_i, e quindi n, sono considerate costanti nella definizione dei coefficienti differenziali parziali. L'indice n è stato conservato per sottolineare che le (*3.36*)-(*3.39*) sono valide per le *soluzioni di composizione costante.*

Se si applica la condizione di differenziale esatto (*3.4*) alle (*3.29*), (*3.33*), (*3.34*) e (*3.35*), si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n} \qquad (3.41)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n} \qquad (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \qquad (3.43)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \qquad (3.44)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.45)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.46)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_l}\right)_{T,P,n_j} \qquad (3.47)$$

Le equazioni (*3.41*)-(*3.44*) sono dette *equazioni di Maxwell* e sono state qui scritte in termini di proprietà molari; come le (*3.36*)-(*3.39*), esse si applicano alle soluzioni di composizione costante. Delle dodici equazioni possibili della forma della (*3.4*) interessanti i potenziali chimici μ_i, sono state scritte soltanto le tre equazioni (*3.45*), (*3.46*) e (*3.47*) che derivano dalla (*3.35*). Si vedrà nel capitolo 7 che queste equazioni hanno un interesse particolare nella trattazione delle proprietà delle soluzioni.

Esempio 3.10. Un'importante utilizzazione delle relazioni fondamentali fra le proprietà di stato date dalle (*3.29*), (*3.33*), (*3.34*) e (*3.35*) si ha nello sviluppo delle espressioni per un grande numero di derivate parziali. Si può illustrare il procedimento generale con riferimento alla (*3.29*) applicata ad un sistema chiuso di composizione fissata. Per tale sistema, n e tutte le n_i sono costanti e la (*3.29*) diventa

$$dU = T\,dS - P\,dV$$

Si vuole ora trovare un'espressione per la $(\partial U/\partial V)_T$. Il procedimento consiste nel dividere l'equazione per dV e nell'imporre ad essa il vincolo di T costante. Si ottiene in tal modo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Il passaggio alle derivate parziali si basa sul presupposto che U ed S siano funzioni di T e di V, come è effettivamente per i sistemi PVT ad una sola fase. Dalla (*3.43*) si ha

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

che sostituita nella precedente dà

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

equazione che coincide con la (*3.8*), ricavata con un metodo diverso e meno diretto. Essa fornisce la derivata richiesta in termini di P, di V e di T, cioè di quantità tutte misurabili.

Come altro esempio, si può determinare un'espressione della $(\partial U/\partial T)_V$. Dividendo l'equazione di partenza per dT ed imponendo il vincolo di V costante, si ottiene subito

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

3.5 RELAZIONI PER LE CAPACITA' TERMICHE DEI SISTEMI PVT DI COMPOSIZIONE COSTANTE

Le capacità termiche C_V e C_P sono state definite nel capitolo 1 mediante le

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (1.8)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (1.9)$$

Per un sistema PVT di composizione costante, la (*3.29*) si riduce alla

$$dU = T\,dS - P\,dV \qquad (2.6)$$

e la (*3.33*) diventa

$$dH = T\,dS + V\,dP \qquad (3.48)$$

Da queste equazioni si possono ricavare direttamente (si veda l'esempio 3.10) le derivate che compaiono nelle (*1.8*) ed (*1.9*), col che si ottengono delle espressioni alternative per le capacità termiche:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad (3.49)$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad (3.50)$$

Verranno ora ricavate diverse equazioni che dimostrano come i dati di capacità termica possano venire usati insieme ai dati PVT per valutare le variazioni di U, H ed S corrispondenti a cambiamenti di stato di sistemi PVT di composizione costante ad una sola fase. Se si considera U come funzione di T e di V, si ha

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (3.51)$$

Secondo la (*3.8*)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad (3.8)$$

Combinando fra loro le (*1.8*), (*3.8*) e (*3.51*), si ottiene

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \qquad (3.52)$$

Un'equazione analoga si può ricavare per dH in termini di dT e di dP:

$$dH = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \qquad (3.53)$$

Due utili (e del tutto equivalenti) espressioni si possono ricavare per il differenziale totale dell'entropia, a seconda che si scelgano come variabili T e V oppure T e P. Nel primo caso

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

e sostituendo alle derivate parziali le (*3.49*) e (*3.43*), si ottiene

$$\boxed{dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV} \qquad (3.54)$$

Con T e P come variabili

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

e tenendo conto delle (*3.50*) e (*3.44*), si ricava

$$\boxed{dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \qquad (3.55)$$

Per un dato cambiamento di stato, le (*3.54*) e (*3.55*) devono dare lo stesso valore di dS, per cui se ne possono uguagliare i secondi membri. L'espressione risultante, dopo un opportuno riordinamento dei termini, diventa

$$(C_P - C_V)\, dT = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Dividendo per dT e ponendo il vincolo di pressione costante o di volume costante, si ottiene un'equazione che fornisce la *differenza* fra le capacità termiche

$$\boxed{C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \qquad (3.56)$$

Dividendo la (*3.50*) per la (*3.49*), si ottiene direttamente un'espressione del *rapporto* fra le capacità termiche:

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

Applicando la (*3.13*) separatamente a ciascuna delle derivate parziali, si ottiene

$$\frac{C_P}{C_V} = \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\right]\left[-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\right] = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]$$

ovvero, come conseguenza della (*3.14*)

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} \qquad (3.57)$$

Le equazioni (*3.56*) e (*3.57*) forniscono relazioni alternative fra C_P e C_V. In entrambe le equazioni, le derivate parziali si ottengono da dati PVT, ad eccezione della $(\partial P/\partial V)_S$, che è collegata con la velocità del suono (si veda il problema 3.14).

L'applicazione della condizione di differenziale esatto (*3.4*) alle forme differenziali esatte (*3.54*) e (*3.55*) fornisce le derivate delle capacità termiche, che dipendono soltanto da dati PVT:

$$\left[\frac{\partial (C_V/T)}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial(\partial P/\partial T)_V}{\partial T}\right]_V \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial(C_P/T)}{\partial P}\right]_T = -\left[\frac{\partial(\partial V/\partial T)_P}{\partial T}\right]_P$$

Queste equazioni si riducono subito alla forma

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \qquad (3.58)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad (3.59)$$

Esempio 3.11. L'utilità delle equazioni ricavate in questo paragrafo dipende dalla conoscenza di una relazione PVT valida per la particolare sostanza a cui le equazioni stesse vengono applicate. Una simile relazione può essere fornita da una specifica equazione di stato oppure da tabelle di dati numerici. Per i gas, la più semplice equazione di stato è la legge dei gas perfetti, che verrà qui utilizzata per illustrare l'applicazione delle equazioni sopra ricavate.

Differenziando l'equazione dei gas perfetti, si trova $PV = RT$,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{P}{T}; \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}; \qquad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{-RT}{P^2} = \frac{-V}{P}$$

Sostituendo queste derivate parziali nelle (*3.52*)-(*3.59*), si ottengono i seguenti risultati validi per i gas perfetti:

$$dU = C_V\, dT \qquad (3.52,\ \textit{gas perfetti}) \text{ e } (1.13)$$

$$dH = C_P\, dT \qquad (3.53,\ \textit{gas perfetti}) \text{ e } (1.15)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad (3.54,\ \textit{gas perfetti}) \text{ e } (2.7)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \qquad (3.55,\ \textit{gas perfetti}) \text{ e } (2.9)$$

$$C_P - C_V = R \qquad (3.56,\ \textit{gas perfetti}) \text{ e } (1.14)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{-V}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \qquad (3.57,\ \textit{gas perfetti})$$

$$(\partial C_V/\partial V)_T = 0 \qquad (3.58,\ \textit{gas perfetti})$$

$$(\partial C_P/\partial P)_T = 0 \qquad (3.59,\ \textit{gas perfetti})$$

Le prime cinque di queste equazioni sono già state presentate tutte in precedenza, come indicato dai numeri delle equazioni stesse. Anche l'equazione (*3.57, gas perfetti*) si riduce ad una equazione ben nota. Per una trasformazione adiabatica reversibile o isoentropica, questa equazione si può scrivere $\gamma\, dV/V = -dP/P$ che, integrata con γ costante, fornisce $PV^\gamma = k$, cioè una relazione che era stata ricavata nell'esempio 2.5 per la espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto con capacità termiche costanti. Le equazioni (*3.58, gas per-*

fetti) e (*3.59, gas perfetti*) mostrano infine che le capacità termiche di un gas perfetto, come l'energia interna e l'entalpia, sono funzioni soltanto della temperatura.

Esempio 3.12. Così come la legge dei gas perfetti è una idealizzazione del comportamento della fase gassosa, il *liquido incomprimibile* è una idealizzazione del comportamento della fase liquida. Poiché il volume di un liquido è di solito del tutto insensibile alle variazioni della temperatura e della pressione, si assume talvolta che i liquidi siano incomprimibili ed entrambe le derivate $(\partial V/\partial T)_P$ e $(\partial V/\partial P)_T$ vengono poste uguali a zero. In questo caso, sia il coefficiente di dilatazione volumetrica β sia il coefficiente di comprimibilità isoterma κ sono nulli (si veda l'esempio 3.6). Ciò implica che V sia una *costante*, indipendente da T e da P, e che non esista nessuna equazione di stato che colleghi P, V e T.

Poiché V è una costante, dV è sempre zero, e di conseguenza la (*3.52*) si riduce alla $dU = C_V dT$. Così la energia interna di un liquido incomprimibile è una funzione della sola temperatura. Tuttavia l'entalpia è funzione di T e di P, poiché la (*3.53*) si riduce alla $dH = C_P\,dT + V\,dP$.

L'entropia diventa una funzione della sola temperatura, poiché la (*3.54*) si riduce alla

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

essendo $dV = 0$, e la (*3.55*) si riduce alla

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

essendo $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Si vede da queste due equazioni che, per un liquido incomprimibile,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1$$

A questa stessa conclusione si perviene dalle (*3.56*) e (*3.57*).

3.6 RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO NEI SISTEMI ETEROGENEI CHIUSI

Nei precedenti paragrafi sono state trattate le relazioni fra le proprietà termodinamiche di sistemi omogenei supposti in equilibrio. Verrà ora qui considerato l'avvicinamento all'equilibrio di sistemi eterogenei che non siano inizialmente in equilibrio per quel che riguarda la distribuzione delle varie specie chimiche tra fasi coesistenti ma separate. Il più semplice di tali sistemi è un sistema chiuso, nel quale la temperatura e la pressione sono uniformi (ma non necessariamente costanti). Si suppone che il sistema sia formato da un numero arbitrario di fasi, e che la composizione di ciascuna fase sia uniforme ma non necessariamente la stessa in tutte le fasi. Si suppone inoltre che il sistema scambi calore reversibilmente con l'esterno e che le variazioni di volume del sistema avvengano in maniera tale che anche lo scambio di lavoro con l'esterno sia reversibile. Il processo considerato consiste in una trasformazione del sistema *da* uno stato di non-equilibrio *verso* uno stato di equilibrio nei confronti della distribuzione delle specie tra le fasi.

Una proprietà totale del sistema *considerato nel suo complesso* verrà contrassegnata con l'apice t (che sta appunto per "totale"). Così S^t, U^t e V^t sono l'entropia, l'energia interna ed il volume, rispettivamente, dell'intero sistema.

Per lo scambio reversibile di calore δQ, la variazione di entropia dell'esterno è

$$dS_{\text{esterno}} = \frac{-\delta Q}{T} \qquad (3.60)$$

dove il segno meno deriva dal fatto che δQ è riferito al sistema, mentre dS_{esterno} si riferisce all'esterno. La temperatura T è quella del sistema e dell'esterno, poiché il trasferimento di calore si è assunto reversibile.

Il secondo principio della termodinamica applicato al processo considerato richiede che

$$dS^t + dS_{\text{esterno}} \geqq 0$$

ovvero, per la (*3.60*),

$$dS^t \geqq \frac{\delta Q}{T} \qquad (3.61)$$

Il segno di disuguaglianza si riferisce ad un processo irreversibile, che in questo caso è il trasporto di massa tra le fasi, poiché tutti gli effetti termici e gli scambi di lavoro sono stati assunti reversibili. Quando il sistema raggiunge l'*equilibrio di fase*, nella (*3.61*) vale il segno di uguaglianza.

Il primo principio per un sistema chiuso è dato dalla (*1.5*), $dU^t = \delta Q - \delta W$; poiché il lavoro connesso a variazioni di volume è reversibile, $\delta W = P\,dV^t$, dove P è la pressione del sistema. Quindi

$$dU^t = \delta Q - P\,dV^t \qquad (3.62)$$

Combinando la (*3.61*) con la (*3.62*), si ottiene

$$\boxed{dU^t - T\,dS^t + P\,dV^t \leqq 0} \qquad (3.63)$$

Questa relazione interessa soltanto proprietà di stato e deve essere soddisfatta per i cambiamenti di stato di un *sistema PVT chiuso qualsiasi, che avvengano in qualsivoglia condizione*, senza nessuna restrizione, cioè, alle condizioni di reversibilità assunte per ricavarla. L'uguaglianza vale per *qualsiasi* processo che porti il sistema da uno stato di equilibrio interno ad un altro o per spostamenti intorno ad uno stato di equilibrio: in questo caso la relazione è identica alla (*2.6*). La disuguaglianza deve essere soddisfatta da *qualsiasi* processo che parta da uno stato iniziale con T e P uniformi, ma che non sia per altre cause uno stato di equilibrio interno, e prescrive la direzione di trasformazione che porta verso uno stato di equilibrio. Va osservato che si stanno qui considerando stati di non equilibrio nei riguardi della distribuzione delle specie chimiche tra le fasi, ma la trattazione non è in alcun modo diversa per stati di non equilibrio nei riguardi di una reazione chimica fra le specie o nei riguardi di una combinazione dei due casi.

Forme particolari della relazione generale.

L'equazione (*3.63*) è così generale che riesce difficile vederne tutte le implicazioni e tutte le conseguenze. E' però possibile e facile ridurre tale relazione a forme più semplici, che si applicano a processi soggetti a vincoli e a restrizioni di vario tipo. Così, per processi che avvengono ad entropia ed a volume costanti, dS^t e dV^t sono nulle e la (*3.63*) diventa

$$(dU^t)_{S^t,V^t} \leqq 0 \qquad (3.64)$$

Similmente, per processi ad U^t e V^t costanti,

$$(dS^t)_{U^t,V^t} \geqq 0 \qquad (3.65)$$

Un sistema isolato, come si è discusso nel capitolo 2, è un sistema con energia interna e volume costanti e, per un tale sistema, la validità della (*3.65*) è una conseguenza immediata del secondo principio.

Altre equazioni, che rappresentano casi particolari della (*3.63*), seguono dalle definizioni di entalpia, di funzione di Helmholtz e di funzione di Gibbs. Così

$$H^t = U^t + PV^t \quad \text{e} \quad dH^t = dU^t + P\,dV^t + V^t dP$$

Combinando quest'ultima con la (*3.63*), si ottiene

$$dH^t - V^t dP - T\,dS^t \leqq 0$$

da cui

$$(dH^t)_{P,S^t} \leqq 0 \qquad (3.66)$$

In maniera analoga, si trova che

$$(dA^t)_{T,V^t} \leqq 0 \qquad (3.67)$$

e

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} \leqq 0} \qquad (3.68)$$

Esempio 3.14. In aggiunta al suo ruolo quantitativo nella risoluzione dei problemi di equilibrio di fase, la (*3.76*) costituisce la base di ciò che è noto come la *regola delle fasi*, formula che consente di calcolare il numero di va-

Come esempio del significato di queste equazioni, si consideri la (*3.68*). La disuguaglianza impone che tutti i processi irreversibili che avvengono a T e P costanti devono procedere in una direzione tale da provocare una diminuzione della funzione di Gibbs totale del sistema. Poiché la funzione di Gibbs diminuisce nel corso di tutte le trasformazioni che portano verso l'equilibrio per un sistema a T e P costanti, lo stato di equilibrio, per date T e P, deve essere quello stato nel quale la funzione di Gibbs ha il suo valore minimo rispetto a tutte le variazioni possibili a quelle date T e P. Nello stato di equilibrio vale il segno di uguaglianza per la (*3.68*), e ciò significa che si possono verificare variazioni differenziali nel sistema a T e P costanti senza che queste provochino una variazione di G. Quindi un criterio di equilibrio è fornito dall'equazione

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \tag{3.69}$$

Lo stesso ragionamento si applica alle (*3.64*)-(*3.67*); tuttavia la (*3.69*) è la relazione preferita quale base per i calcoli di equilibrio, in quanto risulta più conveniente trattare T e P come costanti di quanto non risulti per qualsiasi altra coppia di proprietà di stato.

L'esame delle (*3.68*) e (*3.69*) mostra che esistono due metodi equivalenti che possono venire usati per individuare gli stati di equilibrio di sistemi chiusi per date T e P. Come primo metodo, si può sviluppare un'espressione della $(dG^t)_{T,P}$ in funzione delle variabili di composizione del sistema e porla uguale a zero, come indicato dalla (*3.69*). Oppure, si può sviluppare un'espressione di G^t in funzione delle variabili di composizione e poi trovare il gruppo di valori delle composizioni che rende minima la G^t, per date T e P, in accordo con la (*3.68*). Il primo metodo viene di solito impiegato nei calcoli di equilibrio di fase, e verrà sviluppato qui di seguito. L'altro metodo è usato nei calcoli di equilibrio chimico di reazione, e verrà descritto nel capitolo 7.

Per l'applicazione della (*3.69*) ad un equilibrio di fase occorre un'espressione di $(dG^t)_{T,P}$ che contenga le composizioni o i numeri di moli delle specie chimiche nelle singole fasi. Si noti per prima cosa che la funzione di Gibbs totale G^t è la somma delle funzioni di Gibbs delle fasi presenti nel sistema:

$$G^t = \sum_{p=1}^{\pi} n^p G^p \tag{3.70}$$

dove G^p è la funzione di Gibbs molare della fase p-esima, n^p è il numero totale di moli della fase stessa e la somma è estesa a tutte le π fasi. Differenziando la (*3.70*), si ottiene

$$dG^t = \sum_{p=1}^{\pi} d(n^p G^p) \tag{3.71}$$

L'equazione (*3.35*), applicata alla fase p a T e P costanti, diventa

$$d(n^p G^p)_{T,P} = \sum_{i=1}^{m} (\mu_i^p \, dn_i^p) \tag{3.72}$$

dove la somma è estesa a tutte le m specie. Combinando fra loro le (*3.71*) e (*3.72*), si ha infine

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{p=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{m} (\mu_i^p \, dn_i^p) \tag{3.73}$$

In virtù della (*3.68*), si ricava dunque l'importante risultato:

$$\boxed{\sum_{p=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{m} (\mu_i^p \, dn_i^p) \leqq 0} \tag{3.74}$$

Col segno di uguale la (*3.74*) corrisponde alla (*3.69*) e rappresenta quindi un criterio di equilibrio. E' proprio l'utilità di questo criterio nella risoluzione di problemi di equilibrio che costi-

tuisce la principale giustificazione all'introduzione del potenziale chimico μ_i come proprietà termodinamica. La (*3.74*), col segno di uguaglianza, trova molte applicazioni, ma il suo impiego nel calcolo numerico delle composizioni di equilibrio si potrà illustrare soltanto dopo aver sviluppato dei metodi quantitativi per la descrizione delle proprietà termodinamiche delle soluzioni.

Esempio 3.13. L'applicazione della (*3.74*) ad un sistema formato di due fasi, α e β, e contenente due specie chimiche, o *componenti*, 1 e 2 la riduce alla

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta \leqq 0$$

Poiché il sistema è chiuso e non avvengono reazioni chimiche, il numero totale di moli di ciascuna specie deve essere costante:

$$dn_1^\beta = -dn_1^\alpha \qquad dn_2^\beta = -dn_2^\alpha$$

Combinando fra loro queste tre equazioni, si ottiene:

$$(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)\, dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)\, dn_2^\alpha \leqq 0 \tag{3.75}$$

Si noti che, anche se il sistema nel suo complesso è chiuso, le singole fasi non lo sono. Le variazioni differenziali dn_1^α e dn_2^α corrispondono al trasferimento di materia da una fase all'altra.

Si consideri per primo il caso in cui valga nella (*3.75*) il segno di disuguaglianza:

$$(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)\, dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)\, dn_2^\alpha < 0 \tag{3.75a}$$

Il processo rappresentato da questa equazione è un processo durante il quale il sistema si trasforma da uno stato di non equilibrio verso lo stato di equilibrio a T e P costanti. La differenza $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ e il differenziale dn_i^α possono entrambi essere positivi o negativi. Tuttavia la (*3.75a*) sarà sempre soddisfatta se

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\, dn_i^\alpha < 0 \qquad (i = 1, 2)$$

e questo sarà vero se e soltanto se $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ e dn_i^α hanno segni opposti. Basta un momento di riflessione per convincersi che se il trasporto di massa della specie i avviene sempre nella direzione del potenziale chimico minore, allora $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ e dn_i^α *avranno* segni opposti e la (*3.75a*) *sarà sempre* soddisfatta, come è richiesto dalle leggi della termodinamica. Quindi una differenza di potenziale chimico per una certa specie rappresenta una *forza motrice* per il trasporto di quella specie, proprio come le differenze di temperatura e di pressione rappresentano le forze motrici del trasporto del calore e della quantità di moto. E' un principio generale quello secondo cui, quando le forze motrici si annullano, cessano i processi di trasporto e si stabilisce la condizione caratterizzata dal termine *equilibrio*. In questo caso vale il segno di uguaglianza nella (*3.75*) e

$$(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)\, dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)\, dn_2^\alpha = 0 \tag{3.75b}$$

Questa equazione si applica a spostamenti infinitesimi intorno allo stato di equilibrio rappresentato da un equilibrio di fase, essendo questo il tipo particolare di equilibrio qui considerato. Nella (*3.75b*) i differenziali dn_1^α e dn_2^α sono fra loro indipendenti ed arbitrari; quindi le condizioni matematiche necessarie e sufficienti perché la (*3.75b*) risulti valida sono:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \qquad \text{e} \qquad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

Sebbene questo risultato sia stato ottenuto per un sistema bifase a due componenti, esso può facilmente venire generalizzato in modo da poter essere applicato a sistemi polifasici a molti componenti. Per ciascun componente in più, la (*3.75b*) includerebbe nel primo membro un ulteriore termine e si potrebbe concludere immediatamente che

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, m)$$

Per un maggior numero di fasi, si dovrebbero considerare le condizioni di equilibrio per tutte le possibili coppie di fasi e si concluderebbe che per un sistema polifasico, con tutte le fasi alle stesse T e P, la condizione di equilibrio può essere soddisfatta soltanto quando il potenziale chimico di ciascuna specie del sistema è lo stesso in tutte le fasi. In forma matematica, ciò è espresso dalla

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \tag{3.76}$$

L'equazione (*3.76*) è l'equazione pratica che serve come base per i calcoli di equilibrio di fase di sistemi PVT con temperatura e pressione uniformi.

riabili indipendenti che possono venire fissate ad arbitrio al fine di stabilire lo stato *intensivo* di un sistema PVT. Tale stato risulta determinato quando sono fissate la temperatura, la pressione e le composizioni di tutte le fasi. Tuttavia, per stati di equilibrio queste variabili non sono tutte fra loro indipendenti ed il fissarne un numero limitato rende automaticamente determinate le altre. Questo numero di variabili indipendenti viene chiamato il *numero di gradi di libertà* del sistema ed è dato dalla regola delle fasi. E' questo il numero di variabili che possono venire specificate ad arbitrio e che *devono* venire specificate al fine di fissare lo stato intensivo di un sistema PVT all'equilibrio. Questo numero coincide con la differenza fra il numero di variabili intensive indipendenti associate al sistema ed il numero di equazioni indipendenti, che si possono scrivere, che collegano queste variabili fra loro.

Se m rappresenta il numero di specie chimiche del sistema, vi sono $(m-1)$ frazioni molari indipendenti per ciascuna fase. (La condizione di vincolo secondo cui la somma delle frazioni molari deve essere uno rende dipendente una delle frazioni molari.) Per un numero π di fasi, vi è un totale di $(m-1)(\pi)$ variabili di composizione. Inoltre la temperatura e la pressione, assunte uniformi in tutto il sistema, sono ancora variabili della regola delle fasi, per cui il numero totale di variabili indipendenti è $2+(m-1)(\pi)$. Le masse delle fasi non sono variabili che interessano la regola delle fasi, in quanto non hanno niente a che fare con lo stato intensivo del sistema.

L'equazione (*3.76*) mostra che si possono scrivere $(\pi-1)$ equazioni di equilibrio di fase indipendenti per ciascuna specie e quindi un totale di $(\pi-1)(m)$ di tali equazioni per un sistema non reagente. Poiché i potenziali chimici μ_i sono funzioni della temperatura, della pressione e delle composizioni delle fasi, queste equazioni rappresentano altrettante relazioni fra le variabili della regola delle fasi. Sottraendo il numero delle equazioni indipendenti dal numero delle variabili indipendenti, si ottiene il numero dei gradi di libertà F, dato dalla

$$F = 2+(m-1)(\pi)-(\pi-1)(m)$$

ovvero dalla

$$\boxed{F = 2-\pi+m} \qquad (3.77)$$

che costituisce la regola delle fasi per un sistema PVT non reagente.

PROBLEMI RISOLTI

DIFFERENZIALI ESATTI E FUNZIONI DI STATO (paragrafo 3.1)

3.1. La relazione fondamentale fra le proprietà di stato per una cella elettrochimica è

$$dU^t = T\,dS^t - P\,dV^t + \mathcal{E}\,dq$$

dove U^t, S^t e V^t sono le proprietà totali della cella, $\mathcal{E}$ è la f.e.m. della cella (differenza di potenziale elettrico della cella considerata reversibile) e q è la carica della cella. Scrivere le conseguenze della (*3.3*) e della condizione di differenziale esatto (*3.4*).

Alla luce della (*3.3*) si ottiene

$$T = \left(\frac{\partial U^t}{\partial S^t}\right)_{V^t,q} \qquad P = -\left(\frac{\partial U^t}{\partial V^t}\right)_{S^t,q} \qquad \mathcal{E} = \left(\frac{\partial U^t}{\partial q}\right)_{S^t,V^t}$$

e dalla (*3.4*)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V^t}\right)_{S^t,q} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S^t}\right)_{V^t,q} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial q}\right)_{S^t,V^t} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S^t}\right)_{V^t,q} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial q}\right)_{S^t,V^t} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V^t}\right)_{S^t,q}$$

3.2. Trovare un'equazione che deve essere soddisfatta da un qualsiasi denominatore integrante $D(x,y)$ relativo alla forma differenziale non esatta $\delta z = M(x,y)\,dx + N(x,y)\,dy$.

Per definizione l'espressione

$$\frac{\delta z}{D} = \frac{M}{D}dx + \frac{N}{D}dy$$

è un differenziale esatto. L'equazione (*3.4*) richiede allora che

$$\left(\frac{\partial MD^{-1}}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial ND^{-1}}{\partial x}\right)_y$$

ovvero

$$\frac{1}{D}\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \frac{M}{D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y - \frac{N}{D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_y$$

Quindi D deve soddisfare l'equazione differenziale alle derivate parziali.

$$N\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_y - M\left(\frac{\partial D}{\partial y}\right)_x = D\left[\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x\right]$$

3.3. Impiegando la definizione di H, la (*3.5*) si può scrivere nella forma $\delta Q_{rev} = dH - V\,dP$. Come la (*3.5*), anche questa espressione non è un differenziale esatto. Considerando H come funzione di T e di P, trovare un'espressione della $(\partial H/\partial P)_T$ che sia una conseguenza del fatto noto che T è un denominatore integrante per δQ_{rev}.

Dividendo la precedente espressione per T, si ottiene

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Ma H è una funzione di T e di P, di modo che

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

da cui

$$dS = \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{V}{T}\right]dP + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$
$$= M\,dP + N\,dT$$

Quindi $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial P} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{T^2}$ e $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial P\,\partial T}$

L'equazione (*3.4*) richiede che $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T$, da cui

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{T^2} = 0 \qquad \text{ovvero} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

Questa equazione si può ottenere più direttamente dalla (*3.48*) col metodo dell'esempio 3.10.

RELAZIONI FRA LE DERIVATE PER I SISTEMI A DUE VARIABILI INDIPENDENTI (paragrafo 3.2)

3.4. Il coefficiente differenziale $(\partial T/\partial P)_H$ è detto il *coefficiente di Joule-Thomson* ed è importante nell'ingegneria dei cicli frigorigeni. Mostrare che tale coefficiente si può calcolare da dati PVT e di capacità termica mediante la

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$$

Si consideri H come funzione di T e di P e si applichi la (*3.13*) per ottenere

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Ma dalla (*1.9*) e dal problema 3.3 si ricava, rispettivamente,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Combinando fra loro queste tre equazioni, si ottiene il risultato desiderato.

3.5. Lo stato termodinamico di una barra di volume costante sottoposta ad uno sforzo assiale si può descrivere mediante le tre coordinate T, σ ed ϵ, dove σ è lo sforzo ed ϵ la deformazione naturale (si veda l'esempio 1.3). Due qualsiasi di queste coordinate si possono prendere come variabili indipendenti. Il coefficiente di *dilatazione lineare* α ed il *modulo di Young* E del materiale sono definiti dalle

$$\alpha = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\sigma \qquad E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_T$$

Trovare una relazione fra α ed E.

Si applichi la (*3.13*), ponendo

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\epsilon$$

Si ottiene subito

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\epsilon = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}\right)_T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\sigma = -E\alpha$$

3.6. La *legge di Charles* stabilisce che, per un gas alle basse pressioni, il volume del gas è direttamente proporzionale alla temperatura a pressione costante. La *legge di Boyle* afferma, d'altra parte, che per un gas a bassa pressione, la pressione del gas è inversamente proporzionale al volume a temperatura costante. Ricavare la legge dei gas perfetti da queste due osservazioni.

Secondo la legge di Charles, $V = C_1 T$ a P costante, dove C_1 è una costante. Quindi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_1 = \frac{V}{T}$$

Secondo la legge di Boyle, $P = C_2/V$ a T costante, dove C_2 è una costante. Quindi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{C_2}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

Per un sistema PVT di composizione costante, vale la (*3.16*):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Introducendo in quest'ultima equazione le espressioni delle $(\partial V/\partial T)_P$ e $(\partial V/\partial P)_T$ sopra ricavate, si ottiene un'equazione differenziale per V:

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

che è identica alla (*3.21*) e dà, per integrazione,

$$V = \frac{RT}{P}$$

dove R è la costante universale dei gas.

TRASFORMAZIONI DI LEGENDRE (paragrafo 3.3)

3.7. Scrivere le trasformate di Legendre relative ad U^t per una cella elettrochimica.

La relazione fondamentale fra le proprietà di stato è stata data nel problema 3.1:

$$dU^t = T\,dS^t - P\,dV^t + \mathcal{E}\,dq$$

Secondo la (*3.22*), vi sono $2^3 - 1 = 7$ possibili trasformate di Legendre relative ad U^t:

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_1(T, V^t, q) &= U^t - TS^t \equiv A^t \\
\mathcal{T}_2(S^t, P, q) &= U^t + PV^t \equiv H^t \\
\mathcal{T}_3(S^t, V^t, \mathcal{E}) &= U^t - \mathcal{E}q \\
\mathcal{T}_{1,2}(T, P, q) &= U^t - TS^t + PV^t \equiv G^t \\
\mathcal{T}_{1,3}(T, V^t, \mathcal{E}) &= U^t - TS^t - \mathcal{E}q \\
\mathcal{T}_{2,3}(S^t, P, \mathcal{E}) &= U^t + PV^t - \mathcal{E}q \\
\mathcal{T}_{1,2,3}(T, P, \mathcal{E}) &= U^t - TS^t + PV^t - \mathcal{E}q
\end{aligned}$$

Le variabili canoniche di ciascuna trasformata sono indicate in parentesi. A causa della loro identità formale con le funzioni usate nell'analisi dei sistemi PVT, le tre trasformate indicate H^t, A^t e G^t sono quelle che vengono più frequentemente impiegate nell'analisi termodinamica delle celle elettrochimiche.

3.8. Risulta talvolta conveniente nell'analisi termodinamica di certi tipi di sistema *normalizzare* le proprietà estensive rispetto al volume, anziché rispetto alla massa, del sistema. Così, si definiscono una *densità di energia interna* $\tilde{U}$ ed una *densità di entropia* $\tilde{S}$ mediante le

$$\tilde{U} = U^t/V^t \qquad \tilde{S} = S^t/V^t$$

dove U^t, S^t e V^t sono le proprietà totali del sistema. Riscrivere la relazione fondamentale fra le proprietà di stato per un sistema PVT di composizione costante, cioè la (*2.6*), in termini di queste funzioni e scrivere le trasformate di Legendre relative ad $\tilde{U}$.

L'equazione (*2.6*) è $dU^t = T\,dS^t - P\,dV^t$. Poiché $U^t = \tilde{U}V^t$ e $S^t = \tilde{S}V^t$, si ha

$$dU^t = \tilde{U}\,dV^t + V^t d\tilde{U} \qquad dS^t = \tilde{S}\,dV^t + V^t d\tilde{S}$$

per cui la (*2.6*) diventa

$$\tilde{U}\,dV^t + V^t d\tilde{U} = T\tilde{S}\,dV^t + TV^t d\tilde{S} - P\,dV^t$$

Riordinando i termini, si ottiene

$$d\tilde{U} = T\,d\tilde{S} - \Gamma\,d\tau$$

dove $\Gamma = \tilde{U} - T\tilde{S} + P$ e $d\tau = dV^t/V^t$. La funzione τ è detta *deformazione di volume* ed il suo differenziale $d\tau$ *dilatazione relativa*. Vi sono tre trasformate di Legendre date da

$$\begin{aligned}
\tilde{H}(\tilde{S}, \Gamma) &= \tilde{U} + \Gamma\tau \\
\tilde{A}(T, \tau) &= \tilde{U} - T\tilde{S} \\
\tilde{G}(T, \Gamma) &= \tilde{U} - T\tilde{S} + \Gamma\tau
\end{aligned}$$

dove le variabili canoniche sono indicate in parentesi. Partendo da questa formulazione, si può sviluppare una serie completa di equazioni termodinamiche.

RELAZIONI FRA LE PROPRIETA' DI STATO PER I SISTEMI PVT (paragrafi 3.4 e 3.5)

3.9. L'entalpia può venire legata alla funzione di Gibbs e alle sue derivate rispetto alla temperatura attraverso l'*equazione di Gibbs-Helmholtz*. Dimostrare che

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_P$$

Dalle (*3.30*) e (*3.32*), $H = G + TS$. Ma dalla (*3.39*)

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

per cui
$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (1)$$

D'altra parte
$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left[G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right] \qquad (2)$$

Combinando fra loro la *(1)* e la *(2)*, si ottiene appunto
$$H = -T^2\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P$$

3.10. La meccanica statistica fornisce un legame fra la descrizione termodinamica (macroscopica) e la descrizione secondo la meccanica quantistica (microscopica) di un sistema attraverso una *funzione di ripartizione* $\mathcal{Z}$. Una formulazione secondo la meccanica statistica per un sistema PVT chiuso fornisce la seguente espressione della funzione di Helmholtz:
$$A = -RT\ln\mathcal{Z}$$
dove R è la costante universale dei gas e $\mathcal{Z}$ è una funzione di T e di V soltanto. Trovare le espressioni di P, S, U, H e G in funzione di T, V e $\mathcal{Z}$.

Dalla *(3.37)*,
$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial V}\right)_T$$

Dalla *(3.39)*,
$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = R\ln\mathcal{Z} + RT\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V$$

Dalle definizioni *(3.30)*, *(3.31)* e *(3.32)*,
$$U = A + TS = RT^2\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V$$
$$H = U + PV = RT^2\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V + RTV\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial V}\right)_T$$
$$G = A + PV = -RT\ln\mathcal{Z} + RTV\left(\frac{\partial \ln\mathcal{Z}}{\partial V}\right)_T$$

3.11. Mostrare che, in un sistema PVT, $\mu_i = \bar{G}_i$ per una sostanza pura.

Dalla *(3.40)*
$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = n\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + G\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Ma per una sostanza pura $n = n_i$ e $G = G_i$, dove G_i è indipendente da n_i. Quindi
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = 0$$
$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = 1$$

e dunque $\mu_i = G_i$.

Si vedrà nel prossimo capitolo che questa identità è utile nello studio dell'equilibrio di fase dei sistemi a un solo componente; per tali sistemi, questo risultato, combinato con la *(3.76)*, impone che le funzioni di Gibbs molari siano le stesse per le fasi che coesistono all'equilibrio. Così, $G_i^\alpha = G_i^\beta$ per l'equilibrio fra due fasi α e β della sostanza pura i.

3.12. Mostrare che, per un sistema PVT di composizione costante,
$$d\mu_i = -\bar{S}_i\,dT + \bar{V}_i\,dP$$
dove
$$\bar{S}_i = \left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad \bar{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}$$

Per un sistema PVT di composizione costante, μ_i può essere considerato funzione di T e di P soltanto. Il potenziale chimico è una proprietà intensiva, per cui i vincoli di composizione costante e di numero di moli costante sono equivalenti nella valutazione della variazioni di μ_i. Quindi, per un cambiamento di stato
$$d\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} dP$$

dove l'indice n indica che tutti i numeri di moli sono tenuti costanti. Ma per le *(3.45)* e *(3.46)*,
$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = -\bar{S}_i$$
$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \bar{V}_i$$

e quindi
$$d\mu_i = -\bar{S}_i\,dT + \bar{V}_i\,dP$$

Le quantità $\bar{S}_i$ e $\bar{V}_i$ sono chiamate l'*entropia molare parziale* ed il *volume molare parziale* del componente i. Le proprietà molari parziali verranno trattate con maggiori dettagli nel paragrafo 7.1.

3.13. Nell'esempio 3.12, alcune proprietà di U per un liquido incomprimibile sono state ricavate considerando U come funzione di T e di V. Mostrare che si ottengono gli stessi risultati considerando invece U come funzione di T e di P.

Considerando U come funzione di T e di P, si può scrivere
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

Si devono ora trovare le espressioni delle $(\partial U/\partial T)_P$ e $(\partial U/\partial P)_T$. Dividendo la *(2.6)* per dT ed imponendo il vincolo di P costante, si ha
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

da cui si ottiene, impiegando le *(3.50)*, *(3.56)* e *(3.17)*,
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - PV\beta = C_V + \beta TV\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - PV\beta$$

ovvero
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \beta V\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \qquad (1)$$

Un'equazione per la $(\partial U/\partial P)_T$ si ricava dalle *(3.14)* e *(3.8)*:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

ovvero
$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \kappa V\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] \qquad (2)$$

D'altra parte, per un liquido incomprimibile è $\beta = \kappa = 0$, cosicchè le *(1)* e *(2)* diventano
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

Quindi per un liquido incomprimibile U è una funzione della sola T e le variazioni di U si possono calcolare mediante la $dU = C_V dT$, in accordo con l'esempio 3.12.

3.14. Alle basse frequenze, la velocità del suono c in un fluido è legata al coefficiente di comprimibilità adiabatica κ_S mediante la

$$c = \sqrt{\frac{g_c V}{M\kappa_S}}$$

dove $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ ed M è il peso molecolare del fluido. Mostrare che:

(*a*) $c = \sqrt{\frac{\gamma g_c RT}{M}}$ in un gas perfetto.

(*b*) $c = \infty$ in un liquido incomprimibile.

(*a*) Dalla (*3.57, gas perfetti*),

$$\kappa_S = \frac{1}{P}\frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{P\gamma} \quad \text{e quindi} \quad c = \sqrt{\frac{\gamma g_c PV}{M}}$$

Ma per un gas perfetto $PV = RT$ e quindi

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c RT}{M}}$$

(*b*) Dalla (*3.57*), $\kappa_S = \kappa/\gamma$ e quindi

$$c = \sqrt{\frac{\gamma g_c V}{M\kappa}}$$

per un fluido *qualsiasi*. Ma per un fluido incomprimibile $\kappa = 0$, per cui $c = \infty$.

Questi due risultati sono delle idealizzazioni, ma essi sono in accordo con le osservazioni generali secondo cui: (*a*) la velocità del suono aumenta con la temperatura del mezzo, e (*b*) la velocità del suono è notevolmente maggiore nei liquidi che nei gas.

RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO NEI SISTEMI ETEROGENEI CHIUSI (paragrafo 3.6)

3.15. Quanti gradi di libertà possiede un sistema PVT formato da una fase vapore in equilibrio con una fase liquida e contenente (*a*) un solo componente? (*b*) due specie chimiche non reagenti?

In entrambi i casi, vi sono due fasi in equilibrio e quindi $\pi = 2$. La regola delle fasi (*3.77*) dà allora $F = m$.

(*a*) Per un solo componente, $m = 1$ e quindi $F = 1$. In tal caso, la specificazione di T fissa automaticamente P (o viceversa) e determina anche le altre proprietà intensive per entrambi le fasi.

(*b*) In questo caso, $m = 2$ e quindi $F = 2$. La specificazione di *due* variabili intensive indipendenti qualsiasi, come T e P, determina *tutte* le proprietà intensive di entrambe le fasi.

3.16. Mostrare che il massimo numero possibile di fasi coesistenti all'equilibrio è tre per un sistema PVT a un solo componente.

Vi è un solo componente e quindi $m = 1$. Per la regola delle fasi (*3.77*)

$$\pi = 2 + m - F = 3 - F$$

Il minimo numero possibile di gradi di libertà è zero, poichè è generalmente impossibile risolvere un sistema algebrico nel quale il numero delle equazioni superi il numero delle variabili. Quindi il massimo numero possibile di fasi all'equilibrio è

$$\pi = 3 - 0 = 3$$

E' questa la condizione che si ha al punto triplo dell'acqua, nel quale il vapor d'acqua, l'acqua liquida e il "ghiaccio I" coesistono in equilibrio a 0,01(°C) e a 0,006113(bar).

3.17. Risolvere il problema 3.16 senza rifarsi direttamente alla regola delle fasi.

La condizione di equilibrio di fase per un sistema a π fasi e ad un solo componente segue dall'uguaglianza (*3.74*):

$$\sum_{p=1}^{\pi}\sum_{i=1}^{1} \mu_i^p dn_i^p = \sum_{p=1}^{\pi} \mu^p dn^p = 0 \qquad (1)$$

dove l'indice i è stato soppresso. Il numero *totale* di moli n è fissato ed è uguale alla somma degli n^p rispetto a tutte le fasi:

$$\sum_{p=1}^{\pi} n^p = n \qquad (2)$$

Segue che soltanto $\pi - 1$ delle dn^p sono fra loro indipendenti ed arbitrarie, in quanto la differenziazione della (*2*) dà

$$d\left(\sum_{p=1}^{\pi} n^p\right) = 0$$

ovvero

$$\sum_{p=1}^{\pi} dn^p = 0 \qquad (3)$$

Si possono scegliere le prime $\pi - 1$ dn^p come indipendenti. Secondo la (*3*), esse devono soddisfare l'equazione

$$-\sum_{p=1}^{\pi-1} dn^p = dn^\pi \qquad (4)$$

L'equazione (*1*) si può scrivere nella forma

$$\sum_{p=1}^{\pi-1} \mu^p dn^p + \mu^\pi dn^\pi = 0$$

e combinando questa espressione con la (*4*), si ha

$$\sum_{p=1}^{\pi-1} (\mu^p - \mu^\pi)\, dn^p = 0 \qquad (5)$$

Ora, le dn^p sono indipendenti ed arbitrarie, per cui la (*5*) può essere valida in generale soltanto se *ciascuno* dei termini $(\mu^p - \mu^\pi)$ è identicamente uguale a zero. Quindi la singola equazione (*5*) equivale al sistema delle $\pi - 1$ equazioni

$$\begin{aligned} \mu^\alpha &= \mu^\pi \\ \mu^\beta &= \mu^\pi \\ \vdots \quad & \quad \vdots \\ \mu^{\pi-1} &= \mu^\pi \end{aligned} \qquad (6)$$

Per un sistema ad un solo componente la composizione non è una variabile ed i potenziali chimici μ^p sono funzioni di T e di P soltanto. Il massimo numero possibile di fasi coesistenti si ottiene quando il numero delle equazioni della forma (*6*) uguaglia il numero delle variabili possibili, che in questo caso è due (T e P). Quindi il massimo numero di fasi coesistenti è *tre* e la situazione di equilibrio è definita dalle due equazioni

$$\mu^\alpha(T,P) = \mu^\gamma(T,P)$$

$$\mu^\beta(T,P) = \mu^\gamma(T,P)$$

dove gli apici α, β e γ individuano le tre fasi in equilibrio.

3.18. Per un sistema PVT non reagente in equilibrio, quante variabili possono essere fissate arbitrariamente per determinare *completamente* lo stato del sistema, se vengono specificati i numeri totali di moli di ciascun componente?

Lo stato del sistema sarà *completamente* specificato se si conosce, oltre a T, a P e ad $m-1$ frazioni molari indipendenti per ciascuna fase, il numero totale di moli di ciascuna fase. Il numero totale di variabili è così la somma di

	$(m-1)\pi$	frazioni molari indipendenti
più	π	numeri di moli totali delle fasi
più	2	(T e P)
totale	$m\pi+2$	variabili indipendenti

L'equilibrio di fase è definito, come prima, dalle $m(\pi-1)$ equazioni fra i μ_i^p che seguono dalla (*3.76*). In aggiunta a queste equazioni, vi sono m equazioni di vincolo della forma

$$\sum_{p=1}^{\pi} n_i^p = n_i$$

dove $i=1,2,\ldots,m$, e le n_i sono i numeri totali di moli dei componenti specificati nell'enunciato del problema. Il numero totale di equazioni disponibili è così la somma di

	$m(\pi-1)$	equazioni fra i μ_i^p
più	m	equazioni di vincolo per le n_i^p
totale	$m\pi$	equazioni indipendenti

Il numero di variabili che possono venire fissate ad arbitrio è dato dal numero delle variabili indipendenti meno il numero delle equazioni indipendenti, cioè

$$(m\pi+2)-(m\pi) = 2$$

Quantunque questo risultato si sia ottenuto per l'equilibrio di fase, esso vale altrettanto bene per sistemi che possono subire reazioni chimiche, e costituisce la base del *teorema di Duhem*: lo stato di equilibrio di un sistema PVT chiuso qualsiasi formato da date quantità iniziali di specie chimiche prestabilite è completamente determinato da due proprietà qualsiasi del sistema complessivo, purchè queste proprietà siano variabili indipendenti per l'equilibrio.

APPLICAZIONI VARIE

3.19. Stabilire le relazioni termodinamiche fondamentali per una barra di volume costante sottoposta a sforzo assiale.

Si consideri un processo nel quale la barra venga deformata reversibilmente e durante il quale essa scambi reversibilmente calore con l'esterno. Sarà

$$\delta Q_{rev} = T\,dS \qquad \delta W_{rev} = -V\sigma\,d\epsilon$$

dove S e V sono l'entropia ed il volume totali della barra. L'equazione per W_{rev} deriva dall'esempio 1.3. Applicando il primo principio a questo processo, si ottiene

$$dU = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} = T\,dS + V\sigma\,d\epsilon$$

Ma V è costante, per cui la precedente equazione si può scrivere

$$d\tilde{U} = T\,d\tilde{S} + \sigma\,d\epsilon \tag{1}$$

dove $\tilde{U}$ ed $\tilde{S}$ sono la densità di energia interna e la densità di entropia, rispettivamente (cfr. il problema 3.8). L'equazione (*1*) è la relazione fondamentale fra le proprietà di stato per il sistema in esame e costituisce la base per le ulteriori relazioni derivate. Vi sono tre trasformate di Legendre relative ad $\tilde{U}$:

$$\tilde{H}(\tilde{S},\sigma) = \tilde{U} - \sigma\epsilon \tag{2}$$

$$\tilde{A}(T,\epsilon) = \tilde{U} - T\tilde{S} \tag{3}$$

$$\tilde{G}(T,\sigma) = \tilde{U} - T\tilde{S} - \sigma\epsilon \tag{4}$$

i differenziali totali delle quali sono

$$d\tilde{H} = T\,d\tilde{S} - \epsilon\,d\sigma \tag{5}$$

$$d\tilde{A} = -\tilde{S}\,dT + \sigma\,d\epsilon \tag{6}$$

$$d\tilde{G} = -\tilde{S}\,dT - \epsilon\,d\sigma \tag{7}$$

Un gruppo di equazioni analoghe alle (*3.36*)-(*3.39*) si ricava applicando la (*3.3*) alle (*1*), (*5*), (*6*) e (*7*):

$$T = \left(\frac{\partial\tilde{U}}{\partial\tilde{S}}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial\tilde{S}}\right)_\sigma \tag{8}$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial\tilde{U}}{\partial\epsilon}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{\partial\tilde{A}}{\partial\epsilon}\right)_T \tag{9}$$

$$\epsilon = -\left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial\sigma}\right)_{\tilde{S}} = -\left(\frac{\partial\tilde{G}}{\partial\sigma}\right)_T \tag{10}$$

$$\tilde{S} = -\left(\frac{\partial\tilde{A}}{\partial T}\right)_\epsilon = -\left(\frac{\partial\tilde{G}}{\partial T}\right)_\sigma \tag{11}$$

Inoltre, l'applicazione della condizione di differenziale esatto (*3.4*) alle (*1*), (*5*), (*6*) e (*7*) fornisce

$$\left(\frac{\partial T}{\partial\epsilon}\right)_{\tilde{S}} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tilde{S}}\right)_\epsilon \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial\sigma}\right)_{\tilde{S}} = -\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\tilde{S}}\right)_\sigma \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\epsilon = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial\epsilon}\right)_T \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial\sigma}\right)_T \tag{15}$$

che sono le analoghe delle equazioni di Maxwell (*3.41*)-(*3.44*).

Gli analoghi dei coefficienti di dilatazione volumetrica e di comprimibilità isoterma sono stati introdotti nel problema 3.5. Essi sono il coefficiente di dilatazione lineare α e il modulo di Young E:

$$\alpha = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_\sigma \tag{16}$$

$$E = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_T \tag{17}$$

Due altre quantità utili sono la capacità termica a deformazione costante e la capacità termica a sforzo costante:

$$C_\epsilon = \left(\frac{\partial\tilde{U}}{\partial T}\right)_\epsilon \tag{18}$$

$$C_\sigma = \left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial T}\right)_\sigma \tag{19}$$

Le equazioni (*1*)-(*19*) formano una base per la termodinamica di barre di volume costante caricate assialmente. Sono possibili anche altre formulazioni (si veda il problema 3.39).

3.20. (*a*) Per un processo isotermo reversibile in un sistema PVT chiuso, mostrare che $\delta W = -d(nA)$. (*b*) Per un processo isotermo-isobaro reversibile in un sistema PVT chiuso, mostrare che $\delta W = -d(nG) + P\,d(nV)$.

Per un sistema chiuso, non in movimento, dal primo principio risulta che $\delta W = \delta Q - d(nU)$. Per processi reversibili, in base al secondo principio deve essere $\delta Q = T\,d(nS)$. Quindi

$$\delta W = T\,d(nS) - d(nU) \qquad (1)$$

Questa equazione base si applica sia al caso (*a*) che al caso (*b*).

(*a*) La differenziazione della (*3.31*) fornisce

$$d(nU) = d(nA) + T\,d(nS) + (nS)\,dT$$

e sostituendo nella (*1*) si ottiene

$$\delta W = -d(nA) - (nS)\,dT$$

Per un processo isotermo, questa equazione si riduce appunto alla

$$\delta W = -d(nA) \qquad (2)$$

(*b*) Ancora dalle (*3.31*) e (*3.32*) si vede che

$$(nG) = (nA) + P(nV)$$

Differenziando

$$d(nA) = d(nG) - P\,d(nV) - (nV)\,dP$$

e sostituendo nella (*2*), si ottiene, per un processo isotermo,

$$\delta W = -d(nG) + P\,d(nV) + (nV)\,dP$$

Per un processo che sia anche isobaro, l'equazione si riduce alla

$$\delta W = -d(nG) + P\,d(nV) \qquad (3)$$

Si vede dalla (*3*) che il lavoro δW può non essere semplicemente dato da $P\,d(nV)$, che è il lavoro di espansione. L'origine di un lavoro ulteriore, oltre ed in sovrapposizione al lavoro di espansione, si trova sostituendo a $d(nG)$ la sua espressione (*3.35*) che, per un processo isotermo-isobaro, diventa $d(nG) = \Sigma \mu_i\,dn_i$. Si ottiene così dalla (*3*):

$$\delta W = -\Sigma\,\mu_i\,dn_i + P\,d(nV) \qquad (4)$$

Da questa equazione si vede che del lavoro, oltre a quello di espansione, si può avere in conseguenza di variazioni dei numeri di moli delle specie chimiche presenti. In un sistema chiuso tali variazioni possono derivare soltanto da una reazione chimica. Un lavoro di questo tipo si manifesta nel caso più comune come lavoro elettrico ed il sistema in tale caso è una cella elettrochimica.

L'equazione (*2*) si riduce ancora alla (*4*) sostituendovi al posto di $d(nA)$ l'espressione (*3.34*). Quindi la (*4*) rappresenta il lavoro per un qualsiasi processo isotermo reversibile in un sistema PVT chiuso.

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

DIFFERENZIALI ESATTI E FUNZIONI DI STATO (paragrafo 3.1)

3.21. Dimostrare che la forma differenziale $M\,dx + N\,dy$ è esatta se M è una funzione della sola x ed N una funzione della sola y.

3.22. Mostrare che $D = Ax^{1-B}y^{1+B}$, con A e B costanti arbitrarie, è un denominatore integrante per $y\,dx - x\,dy$.

3.23. Dimostrare che $D = AT + B$, con A e B costanti, è un denominatore integrante per

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + P\,dV$$

se e soltanto se B è identicamente uguale a zero. [*Suggerimento*: Usare il risultato del problema 3.2.]

RELAZIONI FRA LE DERIVATE PER I SISTEMI A DUE VARIABILI INDIPENDENTI (paragrafo 3.2)

3.24. Mostrare che per una barra caricata di volume costante

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\tilde{S}} = \alpha + E^{-1}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\tilde{S}}$$

dove $\tilde{S} = S/V$. [*Suggerimento*: Vedere il problema 3.5.]

3.25. Per un certo gas, β e κ sono dati dalla $\beta T = \kappa P = 1 - (b/V)$, dove b è una costante. Trovare l'equazione di stato del gas se $PV/RT = 1$ a $P = 0$. *Risp.* $P(V - b) = RT$

3.26. Mostrare che il coefficiente di Joule-Thomson definito nel problema 3.4 può venire scritto nelle forme alternative

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = T^2\frac{\left[\dfrac{\partial(V/T)}{\partial T}\right]_P}{C_P} = \frac{V(\beta T - 1)}{C_P}$$

Dimostrare che $(\partial T/\partial P)_H = 0$ per un gas perfetto.

TRASFORMAZIONI DI LEGENDRE (paragrafo 3.3)

3.27. La relazione fondamentale fra le proprietà di stato per un sistema PVT si può scrivere

$$dV = \frac{T}{P}dS - \frac{1}{P}dU$$

Scrivere le trasformate di Legendre relative a V e mostrare le variabili canoniche.

Risp $\mathcal{T}_1\left(\frac{T}{P}, U\right) = V - \frac{T}{P}S;\quad \mathcal{T}_2\left(S, \frac{1}{P}\right) = V + \frac{1}{P}U;\quad \mathcal{T}_{1,2}\left(\frac{T}{P}, \frac{1}{P}\right) = V - \frac{T}{P}S + \frac{1}{P}U$

3.28. Mostrare che le funzioni di Massieu definite nell'esempio 3.9 sono legate alle comuni trasformate relative ad U mediante le

$$\Omega = \frac{U - G}{T} \qquad \psi = -\frac{A}{T} \qquad \Phi = -\frac{G}{T}$$

Provare che Ω = costante per un gas perfetto che subisca un cambiamento di stato isoentropico.

RELAZIONI FRA LE PROPRIETA' DI STATO PER I SISTEMI PVT (paragrafi 3.4 e 3.5)

3.29. Provare che per un sistema PVT

(*a*) $$U = -T^2\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V$$

(*b*) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right]_V$$

(*c*) $$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T = -P^2\left[\frac{\partial(T/P)}{\partial P}\right]_V$$

3.30. Per un sistema PVT, mostrare che se V è funzione soltanto del rapporto P/T, allora U è una funzione della sola T.

3.31. Provare che una sostanza per la quale $U = B + CV^{-R/\delta}e^{S/\delta}$ obbedisce alla legge dei gas perfetti. B, C e δ sono delle costanti.

3.32. Nel problema 3.12 sono stati definiti l'entropia molare parziale $\overline{S}_i$ ed il volume molare parziale $\overline{V}_i$. Mostrare che per una sostanza pura $\overline{S}_i = S_i$ e $\overline{V}_i = V_i$.

3.33. Ricavare la (*3.53*).

3.34. (*a*) Provare che $dS = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV.$

(*b*) Per un gas perfetto con capacità termiche costanti, usare la precedente equazione per ricavare la relazione PV per una trasformazione isoentropica: $PV^\gamma =$ costante.

(*c*) Mostrare che l'equazione della parte (*a*) può anche essere scritta nella forma

$$T\,dS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\left[dP - \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV\right]$$

(*d*) Ricavare la (*3.57*) dal risultato della parte (*c*).

3.35. Provare che

(*a*) $$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = C_V\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln P}\right)_V$$

(*b*) $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S = C_P\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_P$$

RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO NEI SISTEMI ETEROGENEI CHIUSI (paragrafo 3.6)

3.36. Ricavare le (*3.67*) e (*3.68*).

3.37. Dedurre la (*3.74*) dalla (*3.63*) *senza* considerare specificatamente un processo a T e P costanti.

3.38. Quali delle seguenti situazioni di equilibrio di fase sono compatibili con la regola delle fasi per i sistemi non reagenti?

(*a*) Equilibrio fra tre forme allotropiche di ghiaccio.

(*b*) Equilibrio fra vapor d'acqua, acqua liquida e due forme allotropiche di ghiaccio.

(*c*) Equilibrio fra due fasi gassose dense in un sistema con un numero arbitrario di componenti.

(*d*) Equilibrio fra una fase liquida ricca di A, una fase liquida ricca di B ed una fase vapore contenente A e B, in un sistema binario AB.

(*e*) Equilibrio fra $m + 3$ fasi in un sistema contenente m componenti.

Risp. (*a*), (*c*), (*d*)

APPLICAZIONI VARIE

3.39. Nel problema 3.19 si è accennato alla derivazione delle principali relazioni termodinamiche fra le proprietà di stato per una barra sottoposta a sforzo assiale ed in quel problema le variabili speciali erano $T, \widetilde{S}, \sigma$ ed ϵ. In quello sviluppo, tuttavia, si poteva altrettanto bene impiegare l'espressione del lavoro reversibile $\delta W_{rev} = -F\,dl$, anzichè l'espressione equivalente $\delta W_{rev} = -\sigma V\,d\epsilon$ (v. l'esempio 1.3), nel qual caso la relazione fondamentale fra le proprietà di stato sarebbe

$$dU = T\,dS + F\,dl$$

In questa formulazione le variabili speciali sono T, S, F ed l e si può scrivere una serie di equazioni analoghe a quelle del problema 3.19 sostituendo formalmente S al posto di $\widetilde{S}$, F al posto di σ ed l al posto di ϵ nelle equazioni (*2*) - (*15*). In questo sistema alternativo, quantità analoghe ad α, E, C_ϵ e C_σ si definiscono nel seguente modo:

$$\alpha' = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_F \qquad E' = \frac{l^2}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$$

$$C_l = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l \qquad C_F = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_F$$

Ricordando che $\sigma = Fl/V$ e che V si è assunto costante, ricavare le seguenti equazioni che collegano i coefficienti di dilatazione, i moduli di Young e le capacità termiche delle due formulazioni:

$$\alpha' = \frac{\alpha E}{E - \sigma} \qquad E' = E - \sigma$$

$$C_l = VC_\epsilon \qquad C_F = V\left[C_\sigma + \frac{E\alpha\sigma}{E - \sigma}(\alpha T - \epsilon)\right]$$

CAPITOLO 4

Proprietà delle sostanze pure

Come risulta evidente dal capitolo precedente, la termodinamica mette a disposizione numerose equazioni che pongono in relazione fra loro le proprietà delle sostanze. Queste proprietà dipendono dalla natura delle sostanze e differiscono da una sostanza all'altra. La termodinamica non costituisce affatto un modello od una descrizione del comportamento della materia; al contrario, la sua utilità dipende dalla disponibilità di valori sperimentali o teorici relativi ad un numero minimo di proprietà. Disponendo di opportuni dati, la termodinamica permette di ricavare una serie completa di valori delle proprietà termodinamiche, da cui si possono successivamente calcolare gli effetti degli scambi di calore e di lavoro per vari processi e determinare le condizioni di equilibrio per un grande numero di sistemi.

Le proprietà termodinamiche come l'energia interna, l'entalpia, l'entropia non sono direttamente misurabili. I loro valori devono essere calcolati mediante le equazioni termodinamiche dai valori sperimentali di quantità misurabili, come la temperatura, la pressione, il volume e la capacità termica. Sebbene il comportamento delle sostanze non faccia intrinsecamente parte della termodinamica, la conoscenza delle proprietà delle sostanze è essenziale per qualsiasi efficace applicazione della termodinamica. Perciò, in questo capitolo, verranno trattati in via qualitativa il comportamento generale delle sostanze negli stati di equilibrio ed in via quantitativa i metodi usati per la correlazione dei dati sperimentali e per il calcolo dei valori delle proprietà.

4.1 COMPORTAMENTO PVT DI UNA SOSTANZA PURA

La relazione che lega il volume specifico o il volume molare alla temperatura e alla pressione per una sostanza pura in condizioni di equilibrio può essere rappresentata da una superficie in tre dimensioni, come è mostrato nella fig. 4-1. Le superfici contrassegnate con S, L e G rappresentano le regioni del diagramma corrispondenti rispettivamente al solido, al liquido ed al gas. Le superfici non ombreggiate sono le regioni di coesistenza di due fasi in equilibrio; di tali regioni nel diagramma ne esistono tre: solido-gas (S-G), solido-liquido (S-L) e liquido-gas (L-G). Le linee più marcate separano le varie regioni e costituiscono i contorni delle superfici rappresentanti le singole fasi. La linea più marcata che passa per i punti A e B costituisce l'intersezione di due regioni bifase ed è una linea trifase, lungo la quale le fasi solida, liquida e gassosa coesistono in equilibrio. In accordo con la regola delle fasi, tali sistemi sono zero-varianti e, per una sostanza pura, esistono soltanto ad una data temperatura e ad una data pressione. Per tale ragione la proiezione di questa linea sul piano PT (mostrata a sinistra del diagramma principale di fig. 4-1) è un punto, noto come *punto triplo*. La regola delle fasi impone anche che i sistemi costituiti da due fasi in equilibrio abbiano un solo grado di libertà, e quindi le regioni bifase hanno, come proiezione sul piano PT, delle linee che formano un diagramma PT a tre linee, rispettivamente di sublimazione, di fusione e di vaporizzazione, che convergono nel punto triplo. La proiezione PT della fig. 4-1 non fornisce nessuna informazione circa i volumi dei sistemi rappresentati. Tali dati sono forniti tuttavia esplicitamente dall'altra proiezione della fig. 4-1, dove tutte le superfici del diagramma tridimensionale corrispondono ad aree sul piano PV.

La proiezione PT della fig. 4-1 viene rappresentata in scala maggiore in fig. 4-2, mentre le regioni del liquido e del gas della proiezione PV sono rappresentate con maggiori dettagli nella fig. 4-3.

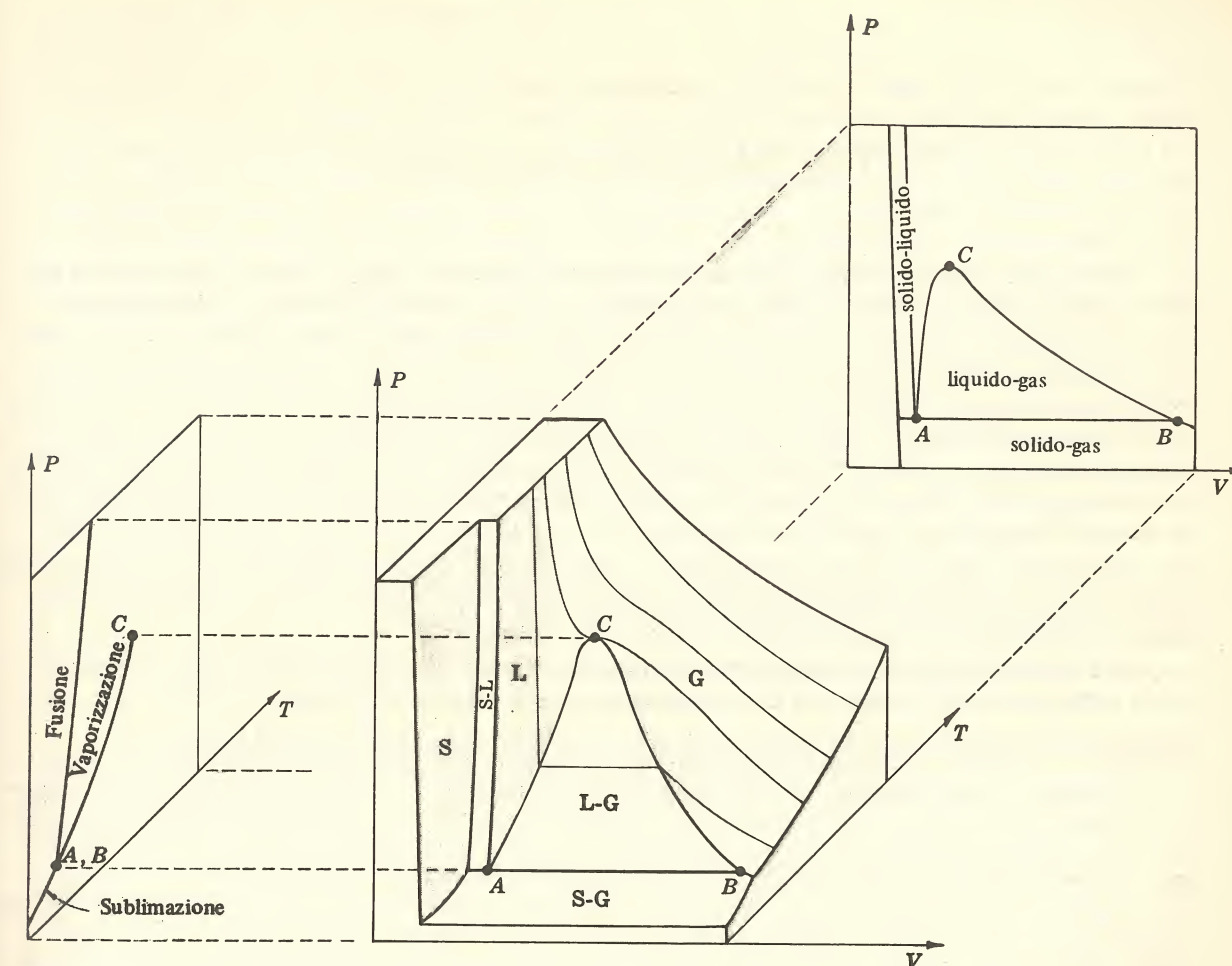



Fig. 4-1

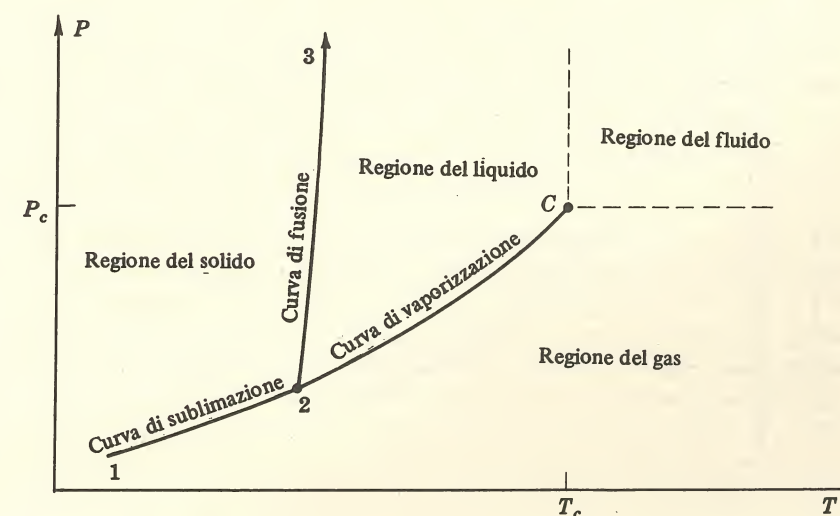



Fig. 4-2

Le linee a tratto continuo della fig. 4-2 rappresentano chiaramente i confini di fase. La curva di fusione (linea 2-3) ha normalmente una pendenza positiva, ma per alcune sostanze (di cui l'acqua è la più nota) essa ha pendenza negativa. Si suppone che tale linea si estenda indefinitamente verso l'alto. Le due curve 1-2 e 2-C rappresentano rispettivamente le *tensioni di vapore* del solido e del liquido. Il punto estremo C è il *punto critico*, che indica la più alta pressione e la più alta temperatura alle quali liquido e vapore possono coesistere in equilibrio. Il fatto che la curva della tensione di vapore termini in C significa che a temperature e pressioni più elevate non è possibile effettuare una chiara distinzione tra ciò che è chiamato liquido e ciò che è chiamato gas. Vi è quindi una regione, la quale si estende indefinitamente verso l'alto e verso destra a partire dal punto critico, che è chiamata semplicemente *regione del fluido*. Essa è delimitata dalle linee tratteggiate, le quali non rappresentano passaggi di fase, ma corrispondono semplicemente alle definizioni arbitrarie di ciò che si considera liquido e di ciò che si considera gas. La regione indicata come liquido nella fig. 4-2 si estende al di sopra della curva di vaporizzazione. Perciò un liquido può sempre essere vaporizzato a temperatura costante mediante una opportuna riduzione della pressione. La regione del gas della fig. 4-2 si estende a destra delle curve di sublimazione e di vaporizzazione. Quindi un gas può sempre venire condensato mediante una opportuna diminuzione di temperatura a pressione costante. Una sostanza ad una temperatura superiore alla sua temperatura critica T_c e ad una pressione superiore alla sua pressione critica P_c è detta *fluido* poiché non può venire condensata mediante una riduzione di temperatura a P costante, ovvero vaporizzata attraverso una riduzione di pressione a T costante.

Un *vapore* è un gas che esiste a temperature inferiori a T_c, e può quindi venire condensato o per riduzione di temperatura a P costante o per aumento di pressione a T costante.

Esempio 4.1. Mostrare come sia possibile trasformare un vapore in un liquido senza condensazione.

Quando un vapore condensa, esso subisce un improvviso cambiamento di fase caratterizzato dalla comparsa di un menisco. Ciò può verificarsi soltanto quando si interseca la curva di vaporizzazione della fig. 4-2. La fig. 4-4 mostra due punti A e B da una parte e dall'altra della curva di vaporizzazione. Il punto A rappresenta uno stato di vapore ed il punto B uno stato di liquido. Se la pressione del vapore in A viene innalzata a T costante, viene seguito il cammino verticale da A a B e si interseca la curva di vaporizzazione in un punto in cui si verifica la condensazione ad una pressione fissata. Tuttavia è anche possibile seguire un cammino da A a B che aggiri il punto critico C e che quindi non attraversi la curva di vaporizzazione, come si può vedere nella fig. 4-4. Seguendo questo cammino il passaggio da vapore a liquido è graduale e non si osserva nessun brusco cambiamento delle proprietà.

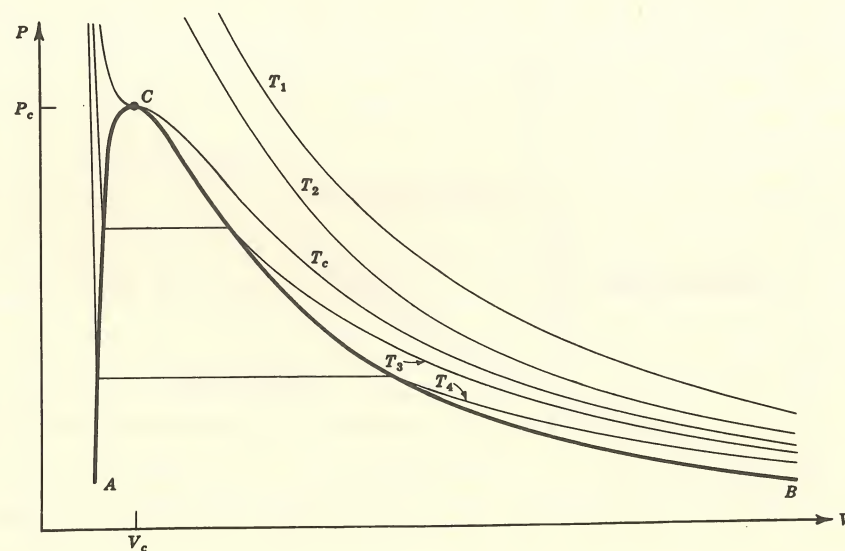



Fig. 4-3

I due rami AC e CB della curva a tratto marcato della fig. 4-3 forniscono le relazioni pressione-volume rispettivamente per il *liquido saturo* e per il *vapore saturo*. L'area sottesa dalla curva ACB rappresenta la regione bifase nella quale coesistono in equilibrio il liquido saturo ed il vapore saturo. C è il punto critico, le cui coordinate sono P_c e V_c. Nella fig. 4-3 sono anche rappresentate alcune linee a temperatura costante o *isoterme*. L'isoterma critica alla temperatura T_c passa per il punto critico. Le isoterme corrispondenti a temperature T_1 e T_2 più elevate si trovano al di sopra dell'isoterma critica. Le isoterme a temperatura inferiore si trovano al di sotto della isoterma critica e sono costituite da tre parti. Il tratto intermedio attraversa la regione bifase ed è orizzontale poiché le miscele di liquido e vapore in equilibrio ad una temperatura fissata hanno una pressione fissata, la tensione di vapore, indipendentemente dal rapporto tra le quantità di liquido e vapore presenti. I punti lungo questa linea orizzontale rappresentano stati caratterizzati da diversi valori del rapporto suddetto, che vanno da solo liquido all'estremità di sinistra, a solo vapore all'estremità di destra. Questi segmenti di linea orizzontale diventano via via più brevi all'aumentare della temperatura, finché, al punto critico, l'isoterma presenta un flesso orizzontale. Quando ci si avvicina a questo punto, le fasi liquida e vapore diventano sempre più simili fra loro ed è sempre più difficile riscontrare un menisco fra di esse, fino a che le fasi diventano del tutto indistinguibili.

I tratti di isoterma che stanno a sinistra della linea AC attraversano la regione del liquido e sono molto ripidi, poiché i liquidi non sono molto *comprimibili*; cioè occorrono grandi variazioni di pressione per ottenere piccoli cambiamenti di volume. Un liquido non saturo (cioè non al suo punto di ebollizione lungo la linea AC) si dice comunemente liquido sottoraffreddato oppure liquido compresso.

I tratti di isoterma a destra della linea CB si trovano nella regione del vapore. Il vapore in questa regione è detto vapore surriscaldato al fine di distinguerlo dal vapore saturo, rappresentato dalla linea CB.

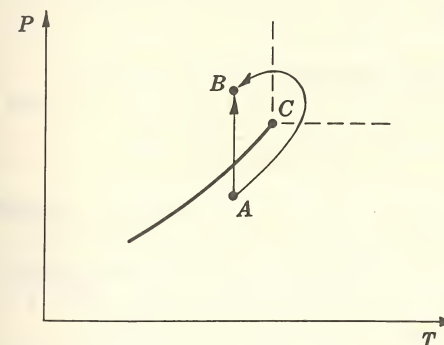



Fig. 4-4

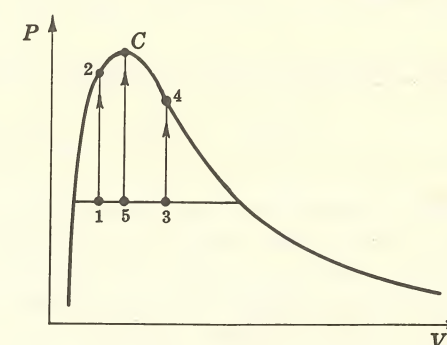



Fig. 4-5

Esempio 4.2. Descrivere ciò che si dovrebbe osservare se una sostanza pura venisse riscaldata in un tubo chiuso secondo le modalità descritte nei tre percorsi indicati in fig. 4-5.

I punti 1, 3 e 5 rappresentano tre differenti tipi di riempimento del tubo. Il punto 1 indica il riempimento che corrisponde alla massima quantità del liquido, mentre il punto 3 corrisponde alla minima. Il resto del tubo contiene vapore. (Vengono qui considerate sostanze *pure*, e non devono essere presenti impurezze come l'aria).

Il riscaldamento a volume costante lungo la linea 1-2 provoca l'innalzamento del menisco fino a che, in corrispondenza del punto 2, il menisco raggiunge la sommità del tubo ed il tubo risulta interamente riempito di liquido. Quindi, partendo dal punto 1, si osserva che il riscaldamento provoca una dilatazione della fase liquida sufficiente a riempire il tubo, causando la contemporanea condensazione del vapore nel corso del processo.

Il riscaldamento a volume costante lungo la linea 3-4 provoca un abbassamento del menisco fino a che, nel punto 4, esso raggiunge il fondo del tubo, col che il tubo risulta interamente riempito di vapore. Quindi in questo processo il liquido evapora più rapidamente di quanto non si dilati, ed alla fine il tubo contiene solo vapore.

Il riscaldamento a partire dal punto intermedio 5 lungo la linea 5-C provoca un risultato diverso. Il liquido si dilata ed evapora con velocità che si equivalgono ed il menisco non si sposta in misura apprezzabile né in un senso né nell'altro. Avvicinandosi al punto critico, il menisco diventa meno netto, poi confuso ed infine scompare. Il tubo non risulta allora riempito né da vapore né da liquido, ma da fluido.

4.2 TRASFORMAZIONI DI FASE DELLE SOSTANZE PURE. EQUAZIONE DI CLAPEYRON

Quando si attraversa una delle curve di fig. 4-2, si verifica una trasformazione o passaggio di fase, e risulta evidente da questo diagramma che le trasformazioni di fase delle sostanze pure avvengono a temperatura e a pressione costanti. Per contro, le funzioni termodinamiche estensive subiscono una brusca variazione in conseguenza di un passaggio di fase. Così il volume molare o specifico di un liquido saturo è molto diverso da quello del vapore saturo alle stesse T e P. Un passaggio di fase è anche accompagnato da variazioni discontinue dell'energia interna, della entalpia e dell'entropia. Fa eccezione la funzione di Gibbs, che non subisce variazioni durante la fusione, la vaporizzazione, la sublimazione o durante una trasformazione allotropica che avvenga a T e P costanti.

Poiché una trasformazione di fase rappresenta un passaggio tra due fasi che coesistono in equilibrio, a tale trasformazione si può applicare la (*3.69*):

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \qquad (3.69)$$

Per una sostanza pura T e P sono effettivamente costanti e, secondo la (*3.69*), anche la funzione di Gibbs totale per il sistema chiuso in cui si verifica la trasformazione deve essere costante. Ciò può essere vero soltanto se la funzione di Gibbs molare è la stessa per entrambe le fasi. Così, per due fasi coesistenti α e β di una sostanza pura, si deve avere $G^\alpha = G^\beta$. Questo risultato è già stato ottenuto nel problema 3.11 con un metodo diverso. Se ora T e P vengono variate simultaneamente delle quantità infinitesime dT e dP, in modo tale da mantenere l'equilibrio fra le fasi, per tale trasformazione

$$dG^\alpha = dG^\beta \qquad (4.1)$$

L'equazione (*3.35*) applicata ad una mole di una sostanza pura omogenea si riduce immediatamente alla:

$$dG = -S\,dT + V\,dP$$

Sostituendo tale espressione in entrambi i membri della (*4.1*), si ottiene

$$-S^\alpha\,dT + V^\alpha\,dP = -S^\beta\,dT + V^\beta\,dP \quad \text{ovvero} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha}$$

Poiché la pressione, in questa equazione, è sempre, per una data trasformazione, una pressione di saturazione relativa al corrispondente confine di fase, si scriverà P^{sat} invece di P per mettere ciò in evidenza. Inoltre $S^\beta - S^\alpha$ e $V^\beta - V^\alpha$, che rappresentano variazioni di proprietà corrispondenti al passaggio di fase, si possono scrivere più convenientemente come $\Delta S^{\alpha\beta}$ e $\Delta V^{\alpha\beta}$, e quindi la precedente equazione risulta espressa, in forma più sintetica, dalla

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}} \qquad (4.2)$$

Un passaggio di fase che si verifichi a T e P costanti implica uno scambio di calore tra la sostanza considerata come sistema e l'esterno. Se la trasformazione è realizzata in maniera reversibile, questo calore è noto come il *calore latente*, ed è uguale alla variazione di entalpia. Cioè $Q = \Delta H^{\alpha\beta}$. Questo risultato è stato trovato nell'esempio 1.7, con riferimento ad una trasformazione a pressione costante, Inoltre, per una trasformazione reversibile a temperatura costante, $\Delta S^{\alpha\beta} = Q/T$. Poiché il passaggio di fase è realizzato a T e P costanti, si possono combinare queste due ultime equazioni per ottenere $\Delta S^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta}/T$. Questa equazione contiene soltanto proprietà di stato, e quindi non dipende dall'ipotesi di reversibilità introdotta nel ricavarla. Combinandola con la (*4.2*), si ottiene l'equazione di Clapeyron:

$$\boxed{\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\,\Delta V^{\alpha\beta}}} \qquad (4.3)$$

L'equazione di Clapeyron è valida per qualsiasi trasformazione di fase di una sostanza pura e mette in relazione la pendenza della corrispondente curva del confine di fase nel diagramma PT, a date T e P, con la variazione di entalpia (calore latente) e la variazione di volume corrispondenti al passaggio di fase alle stesse T e P.

Esempio 4.3. La simbologia comunemente usata dagli ingegneri è quella delle *tabelle del vapor d'acqua*, le quali costituiscono una estesa raccolta delle proprietà termodinamiche della sostanza acqua. Questa simbologia impiega indici anziché apici per indicare le fasi sature e doppi indici senza il prefisso Δ per indicare le trasformazioni di fase:

s = solido saturo
f = liquido saturo (dal tedesco *flüssig*)
g = vapor saturo
sf = fusione
fg = vaporizzazione
sg = sublimazione

Scrivere l'equazione di Clapeyron utilizzando questa simbologia per ciascuno dei tre passaggi di fase sopra menzionati.

Fusione
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H_{sf}}{TV_{sf}} = \frac{H_f - H_s}{T(V_f - V_s)} \qquad (4.3a)$$

Vaporizzazione
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H_{fg}}{TV_{fg}} = \frac{H_g - H_f}{T(V_g - V_f)} \qquad (4.3b)$$

Sublimazione
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H_{sg}}{TV_{sg}} = \frac{H_g - H_s}{T(V_g - V_s)} \qquad (4.3c)$$

Esempio 4.4. Per sublimazione e vaporizzazione a bassa pressione si possono introdurre delle ragionevoli approssimazioni nell'equazione di Clapeyron assumendo che la fase vapore sia un gas perfetto e che il volume molare della fase condensata sia trascurabile rispetto al volume molare della fase vapore. Quale forma assume l'equazione di Clapeyron con queste approssimazioni?

Si consideri il caso della vaporizzazione. Se $V_g \gg V_f$, allora $V_g - V_f \cong V_g$, e, per la legge dei gas perfetti, $V_g = RT/P^{sat}$. Quindi la (4.3*b*) diventa

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H_{fg}}{RT^2/P^{sat}}$$

ovvero

$$\frac{dP^{sat}/P^{sat}}{dT/T^2} = \frac{H_{fg}}{R}$$

o ancora

$$H_{fg} = -R\,\frac{d(\ln P^{sat})}{d(1/T)} \qquad (4.4)$$

Un'espressione identica si ottiene per H_{sg}, calore latente di sublimazione. Questa equazione è nota come equazione di Clausius-Clapeyron, e consente di determinare un valore approssimato del calore latente dai soli dati di pressione di saturazione, senza che siano necessari dati volumetrici.

Più precisamente, la (*4.4*) afferma che il valore di H_{fg} (ovvero di H_{sg}) è dato dalla pendenza della curva di saturazione in un diagramma di $\ln P^{sat}$ in funzione di $1/T$. Si riscontra, tuttavia, che tali diagrammi costruiti in base ai dati sperimentali danno luogo a linee pressoché rette, il che implica, per la (*4.4*), che il calore latente di vaporizzazione H_{fg} sia indipendente dalla temperatura. Questo risultato è ben lontano dal vero: infatti H_{fg} deve essere nullo al punto critico, dove le fasi risultano indistinguibili. La difficoltà sta nel fatto che la (*4.4*) è basata su ipotesi che hanno una certa validità soltanto alle basse pressioni, e cioè a pressioni ben al di sotto della pressione critica per qualsiasi sostanza pura che si consideri.

4.3 TENSIONI DI VAPORE E CALORI LATENTI

L'equazione di Clapeyron fornisce un collegamento fondamentale tra le proprietà di fasi diverse. Essa si applica di solito per il calcolo dei calori latenti di vaporizzazione e di sublimazione da dati di tensione di vapore e da dati volumetrici:

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T\,\Delta V^{\alpha\beta}\frac{dP^{sat}}{dT}$$

A questo scopo sono necessarie precise correlazioni di P^{sat} in funzione di T. Come si è già constatato nell'esempio 4.4, un diagramma di $\ln P^{sat}$ in funzione di $1/T$ dà luogo generalmente ad una linea pressoché retta. Ciò suggerisce un'equazione per la tensione di vapore della forma:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \qquad (4.5)$$

dove A e B sono delle costanti. Questa equazione è utile per molti scopi, ma non traduce i dati con sufficiente precisione da fornire valori accurati delle derivate.

Più soddisfacente e di più vaso impiego è l'equazione di Antoine:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \qquad (4.6)$$

dove A, B e C sono delle costanti.

Disponendo di numerosi dati di tensione di vapore molto precisi, risulta difficile rappresentarli fedelmente con una semplice equazione. Un'equazione che si è dimostrata soddisfacente ha la forma

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} + DT + E\ln T \qquad (4.7)$$

dove A, B, C, D ed E sono delle costanti.

Le equazioni che correlano i dati di tensione di vapore sono empiriche. Ancora una volta si può sottolineare come la termodinamica non fornisca un modello di comportamento delle sostanze, né in generale né singolarmente.

4.4 PROPRIETA' DEI SISTEMI BIFASE

Quando si verifica un passaggio di fase di una sostanza pura a T e P costanti, le proprietà molari delle singole fasi non cambiano. Si consideri una data quantità di sostanza nella fase α, per la quale le proprietà molari (o per unità di massa) siano V^α, U^α, H^α, S^α, ecc. Se si realizza una graduale trasformazione a T e P costanti in modo da ottenere alla fine la stessa quantità di sostanza nella fase β, le proprietà molari (o per unità di massa) saranno V^β, U^β, H^β, S^β, ecc. Gli stati intermedi del sistema saranno costituiti da due fasi α e β in quantità variabili, ma ciascuna fase sarà sempre caratterizzata dagli stessi valori delle proprietà molari (o per unità di massa). Per ottenere un valore medio molare (o per unità di massa) di una data proprietà relativa all'intero sistema bifase, si deve effettuare una media pesata delle proprietà delle singole fasi. Se si indica con x la frazione del numero totale di moli (o della massa totale) del sistema che è presente nella fase β, le proprietà medie del sistema bifase sono date da:

$$V = (1-x)V^\alpha + xV^\beta \qquad U = (1-x)U^\alpha + xU^\beta$$
$$H = (1-x)H^\alpha + xH^\beta \qquad S = (1-x)S^\alpha + xS^\beta$$

Queste equazioni possono essere rappresentate in generale con la

$$\boxed{M = (1-x)M^\alpha + xM^\beta} \qquad (4.8)$$

dove M rappresenta una qualsiasi proprietà termodinamica molare (o per unità di massa). Quando $x = 0$, $M = M^\alpha$ e quando $x = 1$, $M = M^\beta$. Tra questi limiti M è una funzione lineare di x. Ciò si può vedere più chiaramente riscrivendo la (4.8) nella forma

$$M = M^\alpha + x(M^\beta - M^\alpha)$$

ovvero

$$\boxed{M = M^\alpha + x\,\Delta M^{\alpha\beta}} \qquad (4.9)$$

Esempio 4.5. Riscrivere le (4.8) e (4.9) secondo la simbologia degli indici delle tabelle del vapor d'acqua per il caso del volume di un sistema bifase formato da liquido e vapore.

In questo caso M diventa V e gli apici α e β diventano gli indici f e g. Quindi le (4.8) e (4.9) si scrivono

$$V = (1-x)V_f + xV_g \quad \text{e} \quad V = V_f + xV_{fg}$$

L'ultima equazione ha una semplice interpretazione fisica: la miscela ha un volume il cui valore minimo è rappresentato dal volume del liquido saturo, a cui si deve aggiungere il volume corrispondente alla vaporizzazione della frazione x del sistema. Per i sistemi liquido-vapore, la frazione in massa x del vapore è detta *titolo.*

4.5 DILATAZIONE VOLUMETRICA E COMPRIMIBILITA' ISOTERMA DEI SOLIDI E DEI LIQUIDI

I coefficienti di dilatazione volumetrica β e di comprimibilità isoterma κ sono stati definiti mediante la (3.17) e la (3.18):

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

I valori sperimentali per queste grandezze sono tabulati nei manuali e, per i liquidi e per i solidi, queste tabelle assumono il ruolo di equazioni di stato quando vengano usate insieme alla

$$\frac{dV}{V} = \beta\,dT - \kappa\,dP \qquad (3.19)$$

Sia β che κ sono generalmente dei numeri positivi; tuttavia β può assumere valori negativi in casi particolari, come ad esempio per l'acqua liquida tra 0 e 4(°C). Sia β che κ sono in generale funzioni della temperatura e della pressione: normalmente aumentano entrambi con l'aumentare della temperatura, pur essendovi alcune eccezioni. L'effetto della pressione è di solito molto piccolo; comunque un aumento di pressione provoca sempre una diminuzione di κ e di solito, ma non sempre, anche una diminuzione di β.

Quando la dipendenza di β e di κ da T e da P è poco sensibile, oppure quando le variazioni di T e di P sono relativamente piccole, β e κ possono essere trattate come delle costanti e quindi la (3.19) può essere integrata per dare

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \qquad (4.10)$$

Questa è una approssimazione di ordine diverso rispetto all'ipotesi di incomprimibilità, secondo la quale β e κ sono considerati nulli, come si è già discusso nell'esempio 3.12.

Quando β e κ non possono venire considerati costanti con ragionevole approssimazione, l'integrale della (3.19) assume la forma più generale

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2}\beta\,dT - \int_{P_1}^{P_2}\kappa\,dP \qquad (4.11)$$

Poiché V è una funzione di stato, il valore di $\ln(V_2/V_1)$, per due stati 1 e 2 assegnati, deve essere indipendente dal cammino di integrazione. Ciò significa che si può scegliere un cammino qualsiasi che porti dallo stato 1 allo stato 2, e la scelta è soltanto una questione di convenienza. A

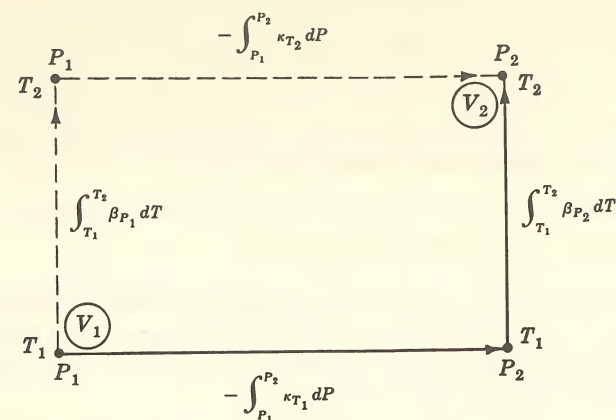



Fig. 4-6

diversi cammini corrisponderanno valori diversi dei singoli integrali della *(4.11)*, ma la differenza fra i due integrali deve sempre essere la stessa.

In fig. 4-6 sono indicati i due cammini più ovvii (che sono anche i più utili); ciascun cammino consiste di due stadi, uno a T costante e l'altro a P costante. Nella figura si è indicato che a ciascuno stadio corrisponde un solo termine della *(4.11)*. Il cammino indicato dalle linee tratteggiate è formato da un primo stadio a pressione costante P_1 e da un secondo stadio a temperatura costante T_2. Per calcolare i due integrali sono necessari dati di β *in funzione di T alla pressione P_1* e dati di κ *in funzione di P alla temperatura T_2*. Il cammino descritto dalla linea continua corrisponde a due stadi analoghi percorsi nell'ordine opposto e richiede dati differenti di β e κ, come indicato in figura. Tutti gli altri cammini richiederebbero dati sia per β che per κ *in funzione di T e di P contemporaneamente*, e si dovrebbe inoltre rappresentare chiaramente l'esatto andamento di T in funzione di P per definire il cammino di integrazione. Per fortuna non è mai necessario complicare il problema in questo modo. La scelta del cammino rettangolare da usare dipende completamente dai dati disponibili.

Esempio 4.6. Sono disponibili i seguenti valori di β e κ per l'acqua liquida:

T(°C)	P(atm)	β(°C)$^{-1}$	κ(atm)$^{-1}$
20	1	208×10^{-6}	$46{,}4 \times 10^{-6}$
20	1000	—	$35{,}3 \times 10^{-6}$
30	1	304×10^{-6}	$45{,}2 \times 10^{-6}$
30	1000	—	$34{,}3 \times 10^{-6}$

L'acqua subisce un cambiamento di stato da 20(°C) e 1(atm) a 30(°C) e 1000(atm). Determinare la variazione percentuale del volume specifico dell'acqua provocata da questo cambiamento di fase.

Poiché non sono disponibili dati di β proprio a $P_1 = 1$(atm), il solo cammino ragionevole da seguire in questo calcolo è quello descritto dalla linea tratteggiata della fig. 4-6. Per questo cammino la *(4.11)* diventa

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} \beta_{P_1} dT - \int_{P_1}^{P_2} \kappa_{T_2} dP$$

Poiché non si hanno dati di β e κ a valori intermedi di T e P, non si può fare altro che portare β e κ fuori dal segno di integrale come valori medi aritmetici. In tal modo

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta_{P_1}^{\text{med}}(T_2 - T_1) - \kappa_{T_2}^{\text{med}}(P_2 - P_1)$$

dove, per $P_1 = 1$(atm),

$$\beta_{P_1}^{\text{med}} = \frac{208 + 304}{2} \times 10^{-6} = 256 \times 10^{-6}(°C)^{-1}$$

e, per $T_2 = 30$(°C),

$$\kappa_{T_2}^{\text{med}} = \frac{45{,}2 + 34{,}3}{2} \times 10^{-6} = 39{,}75 \times 10^{-6}(\text{atm})^{-1}$$

Sostituendo questi valori numerici nell'equazione si ottiene

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = [256 \times 10^{-6}(°C)^{-1} \times 10(°C)] - [39{,}75 \times 10^{-6}(\text{atm})^{-1} \times 999(\text{atm})] = -0{,}03715$$

e

$$\frac{V_2}{V_1} = 0{,}9635$$

Sottraendo uno da entrambi i membri di quest'ultima equazione, si ottiene poi $(V_2 - V_1)/V_1 = -0{,}0365$, il che significa che il cambiamento di stato ha provocato una diminuzione del 3,65% nel volume specifico dell'acqua.

Esempio 4.7. Usando i dati forniti nell'esempio 4.6, determinare il valore medio di β per l'acqua a 1000(atm) tra le temperature di 20 e 30(°C).

La fig. 4-6 indica due diversi cammini tra il punto 1 e il punto 2. Usando valori medi aritmetici di β e κ per i due cammini, si ottengono due esplicitazioni della *(4.11)* egualmente valide:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta_{P_1}^{\text{med}}(T_2 - T_1) - \kappa_{T_2}^{\text{med}}(P_2 - P_1)$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\kappa_{T_1}^{\text{med}}(P_2 - P_1) + \beta_{P_2}^{\text{med}}(T_2 - T_1)$$

Poiché entrambe le espressioni devono fornire lo stesso risultato, si ha

$$(\beta_{P_1}^{\text{med}} - \beta_{P_2}^{\text{med}})(T_2 - T_1) = (\kappa_{T_2}^{\text{med}} - \kappa_{T_1}^{\text{med}})(P_2 - P_1)$$

dove, come in precedenza,

$$\beta_{P_1}^{\text{med}} = 256 \times 10^{-6}(°C)^{-1} \quad \text{e} \quad \kappa_{T_2}^{\text{med}} = 39{,}75 \times 10^{-6}(\text{atm})^{-1}$$

Per $T_1 = 20$(°C)

$$\kappa_{T_1}^{\text{med}} = \frac{46{,}4 + 35{,}3}{2} \times 10^{-6} = 40{,}85 \times 10^{-6}(\text{atm})^{-1}$$

E quindi

$$(256 \times 10^{-6} - \beta_{P_2}^{\text{med}})(10) = (39{,}75 \times 10^{-6} - 40{,}85 \times 10^{-6})(999)$$

Risolvendo rispetto a $\beta_{P_2}^{\text{med}}$ si ottiene

$$\beta_{P_2}^{\text{med}} = 366 \times 10^{-6}(°C)^{-1}$$

Il procedimento seguito in questo esempio illustra la forma integrata della relazione di reciprocità per un differenziale esatto, che, nel caso in esame, è data dalla *(3.20)*.

4.6 CAPACITA' TERMICHE DEI SOLIDI E DEI LIQUIDI

In generale le capacità termiche devono essere determinate sperimentalmente per ciascuna sostanza. I dati per i solidi e per i liquidi sono di solito relativi alla pressione atmosferica e vengono riportati in funzione della temperatura mediante equazioni della forma:

$$C_P = a + bT + cT^2$$

oppure

$$C_P = a + bT + cT^{-2}$$

dove, nell'uno e nell'altro caso, i gruppi di costanti, a, b e c, vanno specificati per la sostanza in esame. Le capacità termiche aumentano di solito all'aumentare della temperatura. L'effetto della pressione sulle capacità termiche dei liquidi e dei solidi è normalmente molto piccolo e, salvo i casi di pressioni molto elevate, tale effetto può essere trascurato.

La differenza fra le capacità termiche data dalla *(3.56)* può essere espressa mediante i coefficienti di dilatazione volumetrica e di comprimibilità isoterma sostituendo alle derivate le

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta \quad e \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

Ciò fornisce

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}} \qquad (4.12)$$

Questa differenza è di solito significativa, salvo che alle temperature molto basse.

Esempio 4.8. Per il rame metallico a 300(K) sono noti i seguenti valori:

$$C_P = 24{,}5(\mathrm{J})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})$$
$$\beta = 50{,}4 \times 10^{-6}(°\mathrm{C})^{-1}$$
$$\kappa = 0{,}788 \times 10^{-6}(\mathrm{atm})^{-1}$$
$$V = 7{,}06(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole})$$

Determinare C_V.

Sostituendo direttamente questi valori nella (*4.12*) si ottiene

$$C_P - C_V = \frac{300(\mathrm{K}) \times 7{,}06(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole}) \times [50{,}4 \times 10^{-6}(°\mathrm{C})^{-1}]^2}{0{,}788 \times 10^{-6}(\mathrm{atm})^{-1}}$$
$$= 6{,}828(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm})(\mathrm{K})(°\mathrm{C})^{-2}/(\mathrm{g\ mole})$$

In questo risultato compaiono le unità (K) e (°C). Poiché l'unità (°C) si riferisce qui ad una *variazione* di temperatura, che compare nella $(\partial V/\partial T)_P$, l'unità (K) può venire sostituita all'unità (°C), poiché le *variazioni* di temperatura hanno lo stesso valore numerico sia che vengano espresse in kelvin sia in gradi Celsius. Ciò fornisce

$$C_P - C_V = 6{,}828 \frac{(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm})}{(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})}$$

L'unità derivata (cm^3 atm) è un'unità di energia, in quanto rappresenta il prodotto di una pressione per un volume. Il corrispondente fattore di conversione è

$$9{,}869(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm}) = 1(\mathrm{J})$$

Quindi
$$C_P - C_V = \frac{6{,}828(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})}{9{,}869(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm})/(\mathrm{J})} = 0{,}69(\mathrm{J})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})$$

Da cui risulta
$$C_V = C_P - 0{,}69 = 24{,}5 - 0{,}69 \cong 23{,}8(\mathrm{J})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})$$

Esempio 4.9. La capacità termica del quarzo SiO_2 a pressione atmosferica tra 298 e 848(K) è data dall'equazione

$$C_P = 11{,}22 + (8{,}20 \times 10^{-3})T - (2{,}70 \times 10^5)T^{-2}$$

dove T è in kelvin e C_P è in (cal)/(g mole)(°C). Quanto calore è necessario per riscaldare una tonnellata di quarzo da 300(K) a 700(K) a pressione atmosferica?

Per una trasformazione a pressione costante risulta $\Delta H = Q$, come si è visto nell'esempio 1.7. Inoltre la (*1.11*) fornisce $dH = C_P\,dT$, sempre per una trasformazione a pressione costante. Come risultato si ottiene

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT$$

Sostituendo l'espressione di C_P ed integrando si ricava l'equazione

$$Q = 11{,}22(T_2 - T_1) + \frac{8{,}20 \times 10^{-3}}{2}(T_2^2 - T_1^2) - (2{,}70 \times 10^5)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sostituendo poi i valori numerici delle temperature si ha

$$Q = 5614(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})$$

Il peso molecolare dell'SiO_2 è 60, e quindi

$$Q = \frac{5614}{60} = 93{,}57(\mathrm{cal})/(\mathrm{g})$$

Per 10^6(g) la quantità totale di calore richiesta risulta

$$Q = 93{,}57 \times 10^6(\mathrm{cal}) \quad \text{ovvero} \quad 391{,}5 \times 10^6(\mathrm{J})$$

Esempio 4.10. Introducendo la definizione di β nella (*3.53*), si ottiene l'equazione generale

$$dH = C_P\,dT + V(1 - \beta T)\,dP$$

Determinare la variazione di entalpia del mercurio per un cambiamento di stato da 1(atm) e 100(°C) a 1000(atm) e 0(°C).

Si dispone, per il mercurio, dei seguenti dati:

T(°C)	P(atm)	V(cm)³/(g mole)	β(°C)⁻¹	C_P(cal)/(g mole)(°C)
0	1	14,72	181×10^{-6}	6,69
0	1000	14,67	174×10^{-6}	6,69
100	1	—	—	6,57

L'entalpia è una funzione di stato e quindi le variazioni di entalpia sono indipendenti dal cammino. Quindi, per il calcolo, si può scegliere un cammino opportuno, esattamente come si è fatto per il volume nell'esempio 4.6. Integrando l'equazione del dH si ottiene

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \beta T)\,dP$$

In base ai dati assegnati il cammino di integrazione più conveniente è quello riportato in fig. 4-7.

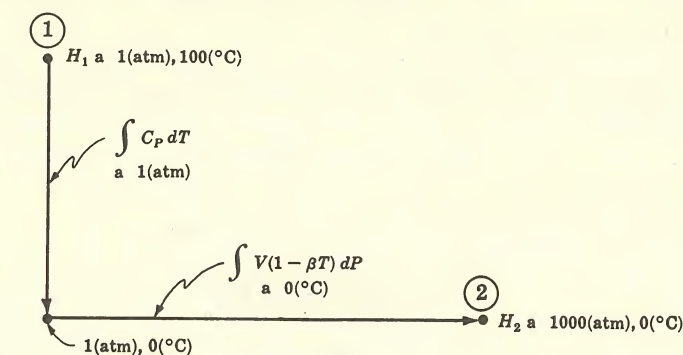



Fig. 4-7

I dati riportati mostrano che C_P, V e β dipendono tutti molto poco da T e da P, e quindi si possono ottenere risultati sufficientemente accurati usando valori medi. L'equazione per ΔH diventa allora

$$\Delta H = \underbrace{C_P^{\mathrm{med}}(T_2 - T_1)}_{\text{per } P = 1(\mathrm{atm})} + \underbrace{V^{\mathrm{med}}(1 - \beta^{\mathrm{med}}T)(P_2 - P_1)}_{\text{per } T = 0(°\mathrm{C})}$$

dove
$$C_P^{\mathrm{med}} = \frac{6{,}69 + 6{,}57}{2} = 6{,}63(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C})$$
$$V^{\mathrm{med}} = \frac{14{,}72 + 14{,}67}{2} = 14{,}695(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole})$$
$$\beta^{\mathrm{med}} = \frac{181 + 174}{2} \times 10^{-6} = 177{,}5 \times 10^{-6}(°\mathrm{C})^{-1}$$

Sostituendo questi valori nei due termini dell'equazione di ΔH, si ottiene

$$\Delta H = 6{,}63(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(°\mathrm{C}) \times [0 - 100](°\mathrm{C})$$
$$+ \frac{14{,}695(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g\ mole}) \times [1 - 177{,}5 \times 10^{-6}(°\mathrm{C})^{-1} \times 273(\mathrm{K})] \times 999(\mathrm{atm})}{41{,}293(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{atm})/(\mathrm{cal})}$$
$$= -663{,}0 + 338{,}3 = -324{,}7(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole}) \quad \text{o} \quad -1358{,}5(\mathrm{J})/(\mathrm{g\ mole})$$

4.7 CAPACITA' TERMICHE DEI GAS

Le capacità termiche dei gas si possono anch'esse rappresentare mediante funzioni empiriche della temperatura, solitamente della stessa forma delle equazioni impiegate per i solidi e per i liquidi. Le capacità termiche dei gas dipendono inoltre in maniera sensibile dalla pressione. Tuttavia, l'effetto della pressione sulle proprietà termodinamiche dei gas viene determinato in un modo che non richiede la conoscenza delle capacità termiche in funzione della pressione. Si fa uso invece delle capacità termiche dei gas nello *stato di gas perfetto*, come è già stato discusso nel capitolo 1. Queste capacità termiche, indicate con C'_P e C'_V, sono indipendenti dalla pressione e sono sempre collegate fra loro dall'equazione

$$C'_P - C'_V = R$$

La dipendenza di C'_P dalla temperatura viene di solito espressa mediante equazioni che presentano una o l'altra delle due forme seguenti:

$$C'_P = a + bT + cT^2 \qquad C'_P = a + bT + cT^{-2}$$

dove i gruppi di costanti devono venire determinati specificamente per ciascun gas. Poiché i gas alle basse pressioni si comportano di solito in maniera pressoché ideale, per quasi tutti i calcoli relativi ai gas reali a pressione atmosferica, si possono usare le capacità termiche dei gas perfetti.

Esempio 4.11. Una grammomole di azoto è contenuta in un recipiente a volume costante a bassa pressione. Assumendo che l'azoto sia un gas perfetto, calcolare la quantità di calore richiesta per innalzare la sua temperatura da 300 a 1000(K). Per l'azoto

$$C'_P = 6{,}529 + 1{,}250 \times 10^{-3}T$$

dove T è in kelvin e C'_P è in (cal)/(g mole)(K).

In una trasformazione a volume costante non si ha lavoro e il primo principio diventa $\Delta U = Q$. Poiché si è considerato un gas perfetto,

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C'_V\,dT$$

Per ottenere C'_V si fa ricorso alla relazione $C'_P - C'_V = R$, per cui si ha

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (C'_P - R)\,dT$$

dove R ha il valore 1,987(cal)/(g mole)(K). Sostituendo a C'_P ed R i loro valori numerici si ottiene

$$Q = \int_{300}^{1000} (6{,}529 - 1{,}987 + 0{,}00125\,T)\,dT$$

Ed infine, eseguendo l'integrale,

$$Q = 4{,}542(1000 - 300) + \frac{0{,}00125}{2}(1000^2 - 300^2) = 3748\text{(cal) ovvero } 15.682\text{(J)}$$

4.8 VALUTAZIONE DELLE PROPRIETA' TERMODINAMICHE PER I SISTEMI PVT

Un procedimento generale per il calcolo delle proprietà termodinamiche di gas o vapori fa uso di quelle che vengono chiamate *funzioni residue*. Esse sono definite mediante l'equazione generica

$$\Delta M' = M' - M \tag{4.13}$$

dove le M possono rappresentare una proprietà termodinamica estensiva qualsiasi. La funzione residua $\Delta M'$ è la differenza fra M', che rappresenta la proprietà relativa allo *stato di gas perfetto*, ed M, che rappresenta la proprietà effettiva alla stessa temperatura e alla stessa pressione.

Lo stato di gas perfetto alla temperatura T e alla pressione P, per un dato gas, è quello stato che si raggiungerebbe se il gas alla temperatura T e ad una pressione tendente a zero, dove $PV = RT$, si potesse ancora considerare un gas perfetto dopo essere stato compresso isotermicamente fino alla pressione P. Questo stato è naturalmente fittizio, salvo che a pressioni evanescenti; tuttavia esso trova un vasto impiego pratico. I calcoli delle variazioni di una data proprietà possono essere effettuati seguendo un qualsiasi cammino arbitrario, e gli stati fittizi possono

essere presi in considerazione esattamente come gli stati reali. Le variazioni delle proprietà dei gas perfetti sono espresse da equazioni molto semplici e l'uso delle funzioni residue consente la conversione nei due sensi tra le proprietà dei gas reali e quelle dei gas perfetti.

Entalpia, entropia e volume residui

Verranno ora sviluppate alcune equazioni per l'entalpia residua $\Delta H'$ e per l'entropia residua $\Delta S'$. Dalla definizione (*4.13*), $\Delta H' = H' - H$. Differenziando rispetto a P, a T costante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial\,\Delta H'}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Per un gas perfetto l'entalpia è funzione della sola temperatura e indipendente da P. Quindi $(\partial H'/\partial P)_T$ è zero. Una espressione per $(\partial H/\partial P)_T$ è stata ricavata nel problema 3.3:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial\,\Delta H'}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V$$

Per una trasformazione a temperatura costante, questa equazione si può scrivere

$$d(\Delta H') = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP \quad (T\text{ costante})$$

Integrando da P^* a P si ottiene

$$\Delta H' - (\Delta H')^* = \int_{P^*}^{P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP \quad (T\text{ costante})$$

Quando $P^* \to 0$, $(\Delta H')^*$ diventa l'entalpia residua alla pressione zero. Poiché questo è lo stato di gas perfetto, $(\Delta H')^*$ si assume nulla, e si ottiene infine

$$\boxed{\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP} \quad (T\text{ costante}) \tag{4.14}$$

Per l'entropia residua $\Delta S' = S' - S$, differenziando si ottiene

$$\left(\frac{\partial\,\Delta S'}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Procedendo come in precedenza, dalle (*2.9*) e (*3.44*) si ha

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial\,\Delta S'}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

e

$$d(\Delta S') = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]dP \quad (T\text{ costante})$$

Integrando dalla pressione evanescente fino a P, si ottiene

$$\boxed{\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]dP} \quad (T\text{ costante}) \tag{4.15}$$

dove l'entropia residua per $P = 0$ si è assunta nulla.

Si può anche definire un volume residuo $\Delta V'$. Secondo la (*4.13*),

$$\Delta V' = V' - V = (RT/P) - V \tag{4.16}$$

Risulta quindi che $\Delta V'$ è sperimentalmente deducibile da misure PVT. Inoltre conviene usare $\Delta V'$ invece di V poiché esso ha un intervallo di valori molto più limitato. In particolare, mentre V diventa infinito per P tendente a zero, $\Delta V'$ rimane finito. E' quindi utile dare alle (*4.14*) e (*4.15*) una nuova forma in modo da far comparire $\Delta V'$ in luogo di V. Poiché $V = V' - \Delta V'$,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P$$

e, dalla $V' = RT/P$, si ottiene

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V'}{T}$$

Quindi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P = \frac{V'}{T} - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P$$

Sostituendo tali espressioni di V e di $(\partial V/\partial T)_P$ nelle (*4.14*) e (*4.15*), si ottiene direttamente

$$\Delta H' = \int_0^P \left[\Delta V' - T\left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P\right] dP \quad (T \text{ costante}) \qquad (4.17)$$

e

$$\Delta S' = -\int_0^P \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P dP \quad (T \text{ costante}) \qquad (4.18)$$

Per un gas perfetto $\Delta V'$ è sempre zero, nel qual caso le (*4.17*) e (*4.18*) si riducono immediatamente a $\Delta H' = \Delta S' = 0$. L'uso delle (*4.17*) e (*4.18*) verrà illustrato nell'esempio 4.12.

Calcoli di proprietà mediante le funzioni residue

Il modo con cui le funzioni residue possono venire introdotte nelle equazioni per il calcolo dell'entalpia e dell'entropia è il seguente. Per lo stato di gas perfetto, le (*1.15*) e (*2.9*) possono venire integrate ottenendo:

$$H' - H'_0 = \int_{T_0}^T C'_P dT \qquad e \qquad S' - S'_0 = \int_{T_0}^T C'_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Queste integrazioni sono effettuate fra uno *stato di riferimento* di gas perfetto iniziale, indicato con l'indice 0, e lo stato di gas perfetto alle T e P che interessano. Combinando queste equazioni con le equazioni di definizione $H = H' - \Delta H'$ e $S = S' - \Delta S'$, si ottiene

$$\boxed{H = H'_0 + \int_{T_0}^T C'_P dT - \Delta H'} \qquad (4.19)$$

$$\boxed{S = S'_0 + \int_{T_0}^T C'_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} - \Delta S'} \qquad (4.20)$$

Lo stato di riferimento a T_0 e P_0 può essere scelto arbitrariamente e si possono assegnare valori arbitrari ad H'_0 ed S'_0. Questa possibilità è una caratteristica dei differenziali esatti, come si è già ricordato nel capitolo 3, secondo cui la funzione (qui H o S) può essere definita soltanto a meno di una costante additiva. Per la determinazione dei valori numerici di H e di S sono necessari dati di capacità termica dei gas perfetti in funzione di T e dati PVT per valutare le funzioni residue. Una volta note H ed S (insieme ai dati PVT), le altre funzioni termodinamiche possono venir calcolate mediante le equazioni di definizione (*3.23*): $U = H - PV$, $A = U - TS$, $G = H - TS$.

Per passare dalle proprietà della fase vapore al calcolo delle corrispondenti proprietà della fase liquida, si può far uso dell'equazione di Clapeyron (*4.3b*):

$$\boxed{H_g - H_f = H_{fg} = TV_{fg}\frac{dP^{sat}}{dT}} \qquad (4.21)$$

Inoltre

$$\boxed{S_g - S_f = S_{fg} = \frac{H_{fg}}{T}} \qquad (4.22)$$

Gli ulteriori dati necessari per questi calcoli sono le tensioni di vapore in funzione di T e dati volumetrici per il liquido saturo e per il vapore saturo.

Una volta noti i valori delle proprietà del liquido saturo, i calcoli possono essere estesi alla fase liquida applicando la (*3.53*) e la (*3.55*) integrate a T costante fra la pressione di saturazione e una pressione maggiore qualsiasi.

$$\boxed{H - H_f = \int_{P^{sat}}^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP} \quad (T \text{ costante}) \qquad (4.23)$$

$$\boxed{S - S_f = -\int_{P^{sat}}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \quad (T \text{ costante}) \qquad (4.24)$$

Per questi calcoli sono necessari dati PVT per la fase liquida.

Esempio 4.12. I dati necessari per i calcoli indicati in questo paragrafo consistono in primo luogo in valori numerici determinati attraverso un grande numero di prove sperimentali. Successivamente questi dati devono essere arrotondati in base alla teoria degli errori e fra loro correlati per ottenere tabelle o grafici di dati consistenti, oppure equazioni che rappresentino fedelmente i dati originari. I calcoli possono essere eseguiti con metodi numerici, con metodi grafici o con metodi analitici. A titolo di esempio, verranno usati metodi analitici basati su equazioni che rappresentano i dati per una sostanza immaginaria. Ciò consente di illustrare il procedimento senza che questo venga appesantito da complessi metodi di calcolo.

Si supponga che la sostanza in esame abbia una capacità termica corrispondente allo stato di gas perfetto espressa dall'equazione

$$C'_P = 100 + 0{,}01\,T$$

dove T è in kelvin e C'_P in (J)/(g mole)(°C). Inoltre i dati PVT per la fase vapore sono espressi dall'equazione di stato

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT}$$

dove $a = 20 \times 10^6 (\text{cm})^6(\text{atm})/(\text{g mole})^2$ e $b = 140 (\text{cm})^3/(\text{g mole})$. Con queste costanti V è espresso in $(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ e P in atmosfere.

La tensione di vapore è data da

$$\ln P^{sat} = 10{,}0 - \frac{3550}{T}$$

dove T è in kelvin e P^{sat} in atmosfere.

Per la fase liquida i volumi molari del liquido saturo sono dati da

$$V_f = 60 + 0{,}10\,T$$

dove T è in kelvin e V_f in $(\text{cm})^3/(\text{g mole})$. Il coefficiente di dilatazione volumetrica del liquido è costante col valore

$$\beta = 0{,}0012\,(°\text{C})^{-1}$$

ed il volume del liquido è indipendente dalla pressione.

Si vogliono determinare, per la sostanza considerata, le relazioni numeriche di H e di S con la pressione ad una temperatura di 400(K) e a pressioni da 1 a 10(atm).

Per poter applicare le (*4.19*) e (*4.20*) occorre valutare $\Delta H'$ e $\Delta S'$ per la fase gassosa mediante le (*4.17*) e

(*4.18*). Essendo

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT}$$

e $V' = RT/P$, segue che

$$\Delta V' = V' - V = -b + \frac{a}{RT} \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T}\right)_P = \frac{-a}{RT^2}$$

Sia $\Delta V'$ che $(\partial \Delta V'/\partial T)_P$ risultano indipendenti da P; sostituendo nelle (*4.17*) e (*4.18*) si ottiene, dopo integrazione

$$\Delta H' = \left(\frac{2a}{RT} - b\right)P \qquad \text{e} \qquad \Delta S' = \frac{aP}{RT^2}$$

Sostituendo ad a, b, T ed R i relativi valori numerici, si ha

$$\Delta H' = 1080\,P(\text{cm}^3\,\text{atm})/(\text{g mole}) \quad \text{ovvero} \quad 109{,}4\,P(\text{J})/(\text{g mole})$$

Similmente

$$\Delta S' = 0{,}1544\,P(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Con riferimento alle (*4.19*) e (*4.20*), si devono ancora assegnare valori a H_0' ed S_0' per lo stato di gas perfetto alle prescelte T_0 e P_0. Effettuando queste scelte arbitrariamente si pone

$$H_0' = 1000(\text{J})/(\text{g mole}) \qquad S_0' = 10(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

a $T_0 = 300(\text{K})$ e $P_0 = 1(\text{atm})$. Sostituendo nelle (*4.19*) e (*4.20*) a C_P', H_0', S_0', $\Delta H'$, $\Delta S'$, P_0, T_0, e T le relative espressioni o i relativi valori numerici ed effettuando le integrazioni indicate si ha

$$H = 1000 + \int_{300}^{400} (100 + 0{,}01\,T)\,dT - 109{,}4\,P$$

$$= 11\,350 - 109{,}4\,P(\text{J})/(\text{g mole})$$

$$S = 10 + \int_{300}^{400} \left(\frac{100 + 0{,}01\,T}{T}\right) dT - 8{,}314 \ln P - 0{,}1544\,P$$

$$= 39{,}77 - 8{,}314 \ln P - 0{,}1544\,P(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Sostituendo a P i valori numerici, si ottengono i valori di H e di S. Il valore iniziale di P è 1(atm), mentre il valore finale è P^{sat} a 400(K), che è dato dalla

$$\ln P^{sat} = 10{,}0 - \frac{3550}{400} = 1{,}125 \quad \text{da cui} \quad P^{sat} = 3{,}081(\text{atm})$$

Effettuando calcoli per diverse pressioni a 400(K), si hanno i seguenti risultati:

P(atm)	H(J)/(g mole)	S(J)/(g mole)(K)
1	11 241	39,62
2	11 131	33,70
3	11 022	30,17
$P^{sat} = 3{,}081$	$H_g = 11\,013$	$S_g = 29{,}94$

Questi valori sono riportati in diagramma nelle figg. 4-8 e 4-9.

Per poter applicare l'equazione di Clapeyron bisogna conoscere la derivata dP^{sat}/dt, calcolata a 400(K). Derivando l'equazione della tensione di vapore si ottiene

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{3550P^{sat}}{T^2} = \frac{(3550)(3{,}081)}{(400)^2} = 0{,}06836(\text{atm})/(\text{K})$$

Il volume molare del liquido saturo a 400(K) è

$$V_f = 60 + 0{,}10\,T = 60 + (0{,}10)(400) = 100(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Il volume molare del vapore saturo si calcola dall'equazione di stato della fase vapore a $T = 400(\text{K})$ e $P^{sat} = 3{,}081(\text{atm})$:

$$V_g = \frac{(82{,}05)(400)}{3{,}081} + 140 - \frac{20 \times 10^6}{(82{,}05)(400)} = 10\,183(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Ciò fornisce $V_{fg} = V_g - V_f = 10\,083(\text{cm})^3/(\text{g mole})$. Sostituendo i valori numerici nella (*4.21*), si ottiene

$$H_{fg} = TV_{fg}\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{400 \times 10\,083 \times 0{,}06836(\text{cm}^3\,\text{atm})/(\text{g mole})}{9{,}869(\text{cm}^3\,\text{atm})/(\text{J})}$$

$$= 27\,937(\text{J})/(\text{g mole})$$

Inoltre, dalla (*4.22*),

$$S_{fg} = \frac{H_{fg}}{T} = \frac{27\,937}{400} = 69{,}84(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

L'entalpia e l'entropia del liquido saturo a 400(K) e $P^{sat} = 3{,}081(\text{atm})$ risultano quindi

$$H_f = H_g - H_{fg} = 11\,013 - 27\,937 = -16\,924(\text{J})/(\text{g mole})$$

$$S_f = S_g - S_{fg} = 29{,}94 - 69{,}84 = -39{,}90(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Per la fase liquida le (*4.23*) e (*4.24*) si possono combinare con la definizione del coefficiente di dilatazione volumetrica β, ottenendo

$$H = H_f + \int_{P^{sat}}^{P} V[1 - T\beta]\,dP \qquad S = S_f - \int_{P^{sat}}^{P} V\beta\,dP$$

Poiché V, T e β sono tutti costanti, l'integrazione fornisce

$$H = H_f + V_f(1 - T\beta)(P - P^{sat}) \qquad S = S_f - V_f\beta(P - P^{sat})$$

Sostituendo i valori numerici noti si ottiene

$$H = -16\,924 + \frac{100[1 - 400 \times 0{,}0012][P - 3{,}081](\text{cm}^3\,\text{atm})/(\text{g mole})}{9{,}869(\text{cm}^3\,\text{atm})/(\text{J})}$$

$$= -16\,924 + 5{,}269[P - 3{,}081](\text{J})/(\text{g mole})$$

$$S = -39{,}90 - \frac{100 \times 0{,}0012[P - 3{,}081]}{9{,}869}$$

$$= -39{,}90 - 0{,}01216[P - 3{,}081](\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Si possono ora calcolare facilmente i valori di H e di S per il liquido compresso a varie pressioni; tali valori sono riportati nella tabella seguente.

P(atm)	H(J)/(g mole)	S(J)/(g mole)(K)
$P^{sat} = 3{,}081$	$H_f = -16\,924$	$S_f = -39{,}90$
4	−16 919	−39,91
6	−16 909	−39,94
8	−16 898	−39,96
10	−16 888	−39,98

Tutti questi risultati sono rappresentati nelle figg. 4-8 e 4-9 della pagina seguente.

L'entità dei valori di H e di S dipende dalla scelta fatta all'inizio dei valori di H_0' e di S_0'. Con scelte differenti, tutti i valori di H e di S risulterebbero variati di quantità costanti. Ciò non comporterebbe comunque variazioni delle *differenze* di H o di S e, d'altra parte, nelle applicazioni sono sempre necessarie solo tali differenze. Quindi, una volta che i calcoli sono stati effettuati con una qualche base di riferimento particolare, non vi è nessuna necessità di adeguarsi costantemente alle scelte arbitrarie iniziali delle costanti, ma è sufficiente modificare la scala dei valori aggiungendo una costante a tutti i valori di H o di S, ed in tal modo lo zero della scala può essere spostato a piacere. Ciò equivale praticamente ad una traslazione delle scale nei grafici delle figg. 4-8 e 4-9; un esempio di tale traslazione di scala è mostrato esternamente a ciascun grafico. La scala delle entalpie è stata traslata sommando $17{,}0 \times 10^3$ a ciascun valore precedente e la scala delle entropie sommando il valore costante 40,0.

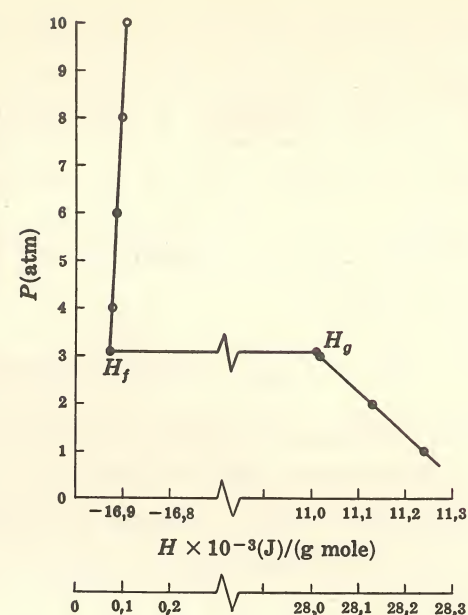



Fig. 4-8

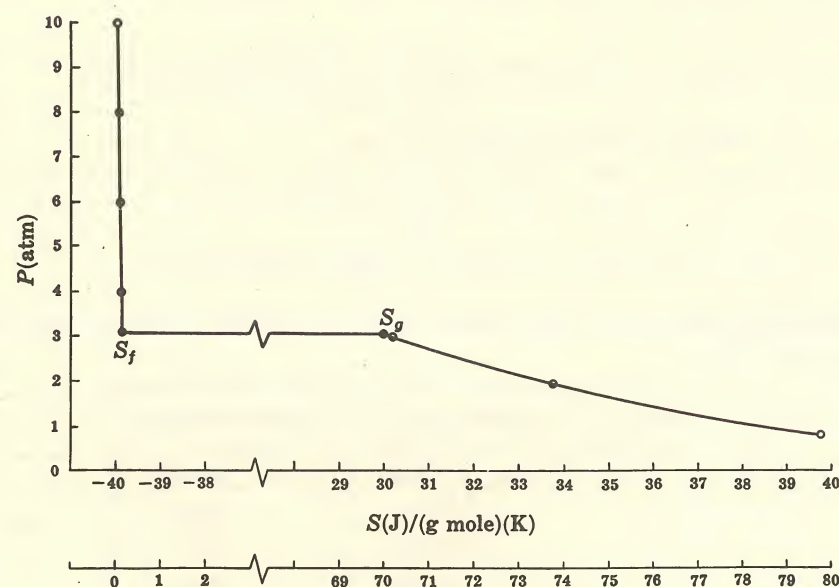



Fig. 4-9

4.9 DIAGRAMMI TERMODINAMICI E TABELLE PER SISTEMI PVT

Calcoli del tipo di quelli illustrati nell'esempio 4.12 possono essere effettuati per una sostanza pura e per tutta una serie di temperature diverse. Se si riportano in diagramma i risultati, come nell'esempio 4.12, nei grafici comparirà un gruppo di isoterme anziché una sola. I diagrammi qualitativi *P-H* e *P-S* della fig. 4-10 indicano il tipo dei grafici che si possono ottenere. Nella figura viene anche mostrato il corrispondente diagramma *P-V*, che riporta i dati su cui si basano i calcoli delle funzioni termodinamiche.

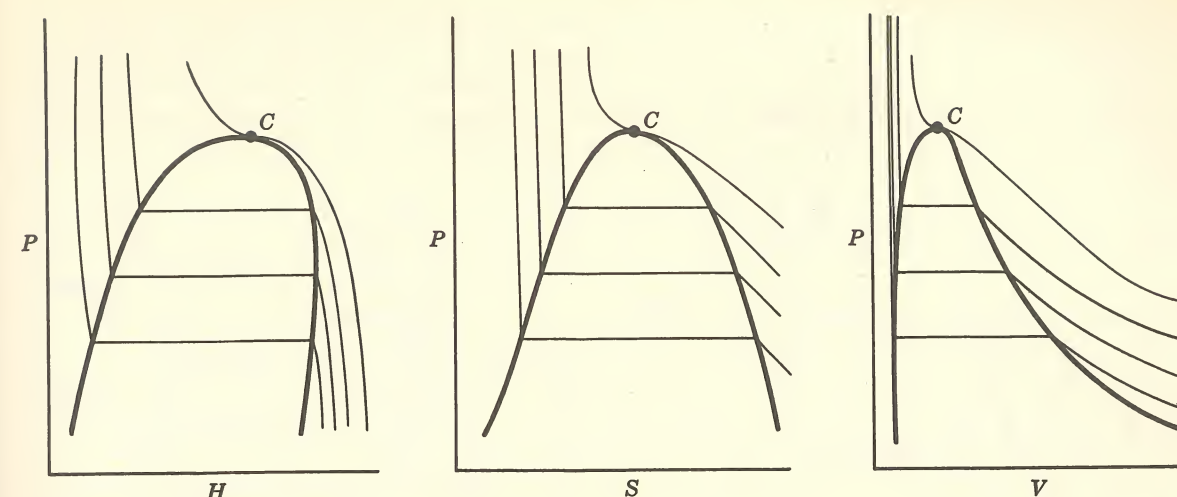



Fig. 4-10

Le linee a tratto sottile rappresentano isoterme a varie temperature, mentre le curve a tratto marcato che passano per i punti in cui le isoterme cambiano bruscamente di pendenza, rappresentano il liquido saturo (a sinistra di *C*) ed il vapor saturo (a destra di *C*). Il punto *C* è in ogni caso il punto critico e l'isoterma che passa per *C* è quella relativa alla temperatura critica T_c. Le isoterme a temperature maggiori di T_c non presentano brusche variazioni di pendenza e si trovano al di sopra dell'isoterma critica.

Disponendo di diagrammi di questo tipo (ovvero di dati tabulati), le proprietà del sistema ricavate da un grafico possono essere trasferite in un altro. Per esempio le linee verticali nei diagrammi *P-S* e *P-V* rappresentano linee ad *S* ed a *V* costanti; ed i valori di *P* e di *T* lungo queste linee possono essere utilizzati per costruire le linee ad *S* e a *V* costanti sul diagramma *P-H*. In tal modo il diagramma *P-H* può includere le relazioni fra tutte le proprietà *P, V, T, H* ed *S*.

Si possono anche usare altre coppie di coordinate. Per esempio si possono ricavare dati dal diagramma *P-S* e con essi tracciare un diagramma *T-S* in cui compaiano linee a *P* costante (isobare). Inoltre i dati ricavati dai diagrammi *P-H* e *P-V* possono essere rappresentati nel diagramma *T-S* sotto forma di linee a *V* e ad *H* costanti.

Il diagramma *P-H* ed il diagramma *T-S* sono di uso comune, assieme ad un terzo, impiegato quasi esclusivamente per il vapor d'acqua e noto come il *diagramma di Mollier*. In esso si assumono *H* ed *S* come coordinate e vengono tracciate le linee a pressione costante. In tale diagramma non vengono di solito inclusi dati volumetrici, ma nella regione bifase (liquido-vapore) compaiono le linee ad umidità costante (percentuale in peso di liquido). Nella regione del vapore o del gas compaiono linee a temperatura costante e a *surriscaldamento* costante. Il termine surriscaldamento viene usato per definire la differenza tra la temperatura considerata e la temperatura di saturazione alla stessa pressione. Infatti l'intera regione del vapore, ad esclusione della curva di saturazione, viene chiamata regione di surriscaldamento.

I tre diagrammi ora discussi sono illustrati nelle figg. 4-11 e 4-12 e 4-13. Le figure riportate sono basate sui dati relativi all'acqua, ma gli andamenti delle curve variano da sostanza a sostanza. In ogni caso le linee a tratto marcato rappresentano i contorni di fase, mentre le linee più sottili sono esempi di curve che mostrano la relazione fra le coordinate del diagramma per un valore costante di una data proprietà.

Le informazioni presentate sotto forma di grafici possono, naturalmente, essere fornite anche sotto forma di tabelle. Le tabelle di questo tipo più comunemente usate sono le *tabelle del vapor d'acqua*, che rappresentano una estesa raccolta di dati per l'H_2O negli stati solido, liquido e vapore. Tabelle simili, ma di solito meno dettagliate, si possono trovare nelle raccolte di dati e nella letteratura per altre sostanze comuni.

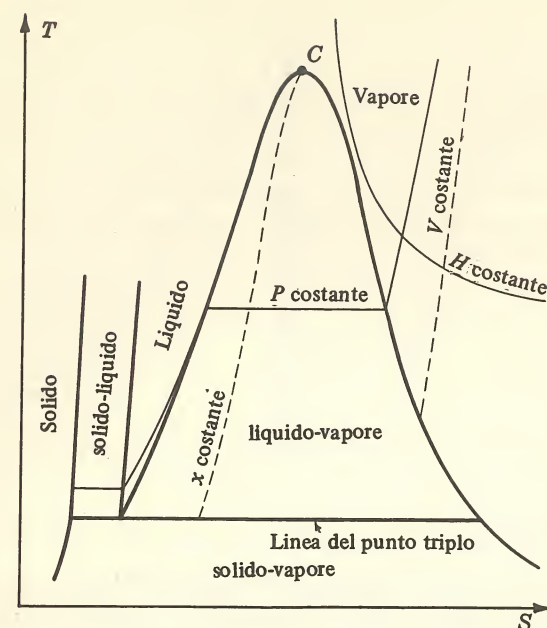



Fig. 4-11

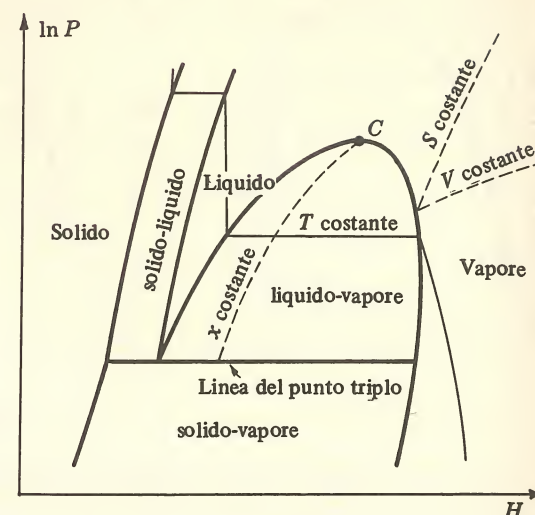



Fig. 4-12

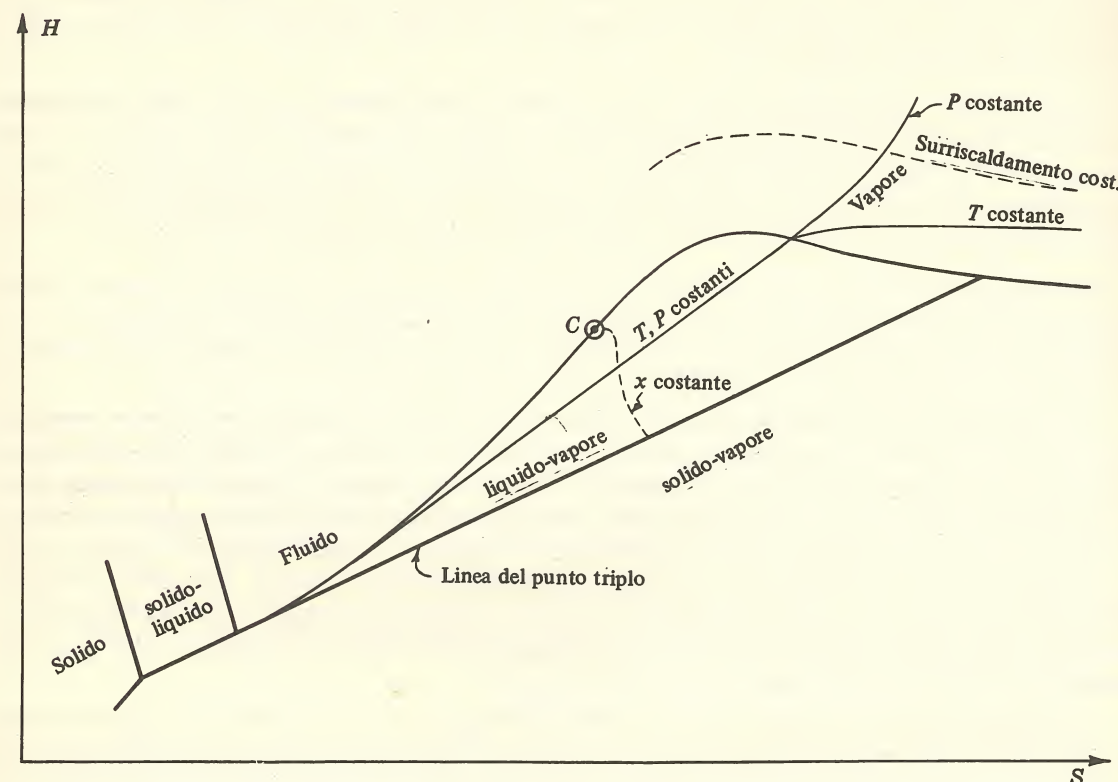



Fig. 4-13

Nelle tabelle del vapor d'acqua i dati relativi alle fasi sature in equilibrio vengono riportati separatamente dai dati relativi alle regioni ad una sola fase. Vi è quindi una tabella per il liquido ed il vapore saturi, una tabella per la regione del vapore, una tabella per la regione del liquido ed una tabella per il solido ed il vapore saturi.

Poiché verrà fatto ampio uso di dati ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua nel trattare esempi e problemi, risulta a tal scopo necessario scegliere una particolare versione di queste tabelle. Pertanto si sono scelte le tabelle del vapor d'acqua preparate da Keenan, Keyes, Hill e Moore* come fonte di tutti i dati necessari. Queste tabelle sono pubblicate in due edizioni, delle quali una contiene dati nelle unità inglesi, mentre in una edizione internazionale vengono usate le unità SI. Nel seguito si farà riferimento ad entrambe le edizioni. Le tabelle del vapor d'acqua forniscono valori delle grandezze estensive, V, U, H ed S, prendendo come riferimento l'unità di massa, libbra-massa o grammo. Va notato che nelle tabelle suddette viene usata una simbologia leggermente diversa da quella qui adottata.

Per convenzione internazionale la base dei valori numerici riportati nelle tabelle del vapor d'acqua corrisponde a porre U_f ed S_f, l'energia interna e l'entropia dell'acqua liquida satura, uguali a zero in corrispondenza del punto triplo a 0,01(°C). Poiché H si calcola a partire da U in base all'equazione di definizione $H = U + PV$, non si può assegnare un ulteriore valore arbitrario ad H_f, entalpia del liquido saturo a 0,01(°C). Occorre invece calcolare H_f che, a 0,01(°C), è data dal prodotto PV. Quindi, alla temperatura del punto triplo, H_f ha un valore finito, ma molto piccolo.

L'uso dei dati ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua viene illustrato nell'esempio seguente.

Esempio 4.13. Si considerino due recipienti, ciascuno del volume di $1000(\text{cm})^3$, di cui uno riempito di acqua liquida satura e l'altro di vapor d'acqua saturo, entrambi alla pressione di 10(bar). Se entrambi i recipienti esplodono, quale dei due produrrà il danno maggiore?

Si supponga che i recipienti si frantumino improvvisamente e che il contenuto dei recipienti espanda rapidamente fino alla pressione di 1(bar) con una trasformazione adibatica. Si assume che il danno che ne risulta sia proporzionale al lavoro fatto dal sistema. Il lavoro dipende dal cammino seguito dal sistema, e tale cammino viene specificato assumendo che l'espansione sia reversibile oltre che adiabatica. Questa ipotesi è giustificata dal fatto che si richiede una risposta di tipo comparativo. L'espansione adiabatica reversibile è anche isoentropica e produce il massimo lavoro o danno possibile.

Risulta dalla fig. 4-11 che l'espansione di un liquido saturo o di un vapore saturo lungo una linea ad S costante porta ad uno stato finale compreso nella regione bifase (liquido-vapore), cioè ad uno stato corrispondente ad una miscela di liquido saturo e di vapore saturo. Quindi i soli dati necessari riguardano il liquido saturo ed il vapore saturo. alle pressioni di 10(bar) e di 1(bar). Questi dati si ricavano dalle tabelle del vapor d'acqua saturo e risultano i seguenti:

P	T	V_f	V_g	U_f	U_g	S_f	S_g
(bar)	(°C)	$(\text{cm})^3/(\text{g})$		(J)/(g)		(J)/(g)(K)	
1	99,63	1,0432	1694,0	417,36	2506,1	1,3026	7,3594
10	179,91	1,1273	194,44	761,68	2583,6	2,1387	6,5865

Dal primo principio della termodinamica il lavoro scambiato in una trasformazione adiabatica è dato da $W = -m(\Delta U)$, dove m è la massa del sistema e ΔU è la variazione di energia interna per unità di massa. Il valore iniziale dell'energia interna è dato, nell'uno e nell'altro caso, direttamente nella tabella riportata, in corrispondenza della pressione di 10(bar). Il valore finale di U, in entrambi i casi, si determina in base alla condizione di espansione isoentropica.

Si consideri il *caso A*, cioè l'espansione del liquido saturo da 10(bar) ad 1(bar) ad entropia costante. La entropia iniziale è data direttamente dalla tabella. Quindi

$$S_1 = 2{,}1387(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

D'altra parte $S_2 = S_1$ e, per la (*4.8*),

$$S_2 = (1-x)S_{f_2} + xS_{g_2}$$

---

* Joseph H. Keenan, Frederick G. Keyes, Philip G. Hill, Joan G. Moore, *Steam Tables*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969.

dove x è il titolo, cioè la frazione del sistema presente come vapore. Combinando fra loro queste ultime due equazioni, si ottiene

$$S_1 = (1-x)S_{f_2} + xS_{g_2}$$

e sostituendovi i valori numerici

$$2{,}1387 = (1-x)(1{,}3026) + x(7{,}3594) \quad \text{da cui } x = 0{,}1380$$

Applicando ancora la (*4.8*), si può poi ottenere l'energia interna finale:

$$U_2 = (1-x)U_{f_2} + xU_{g_2} = (1-0{,}1380)(417{,}36) + (0{,}1380)(2506{,}1) = 705{,}61$$

Quindi, per il *caso A*,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 705{,}61 - 761{,}68 = -56{,}07(\text{J})/(\text{g})$$

Per il *caso B*, cioè l'espansione di 1(g) di vapor saturo da 10(bar) a 1(bar) ad entropia còstante, si può ripetere il calcolo precedente:

$$S_2 = S_1 = 6{,}5865(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Ed essendo

$$S_2 = (1-x)S_{f_2} + xS_{g_2}$$

si ottiene

$$6{,}5865 = (1-x)(1{,}3026) + x(7{,}3594) \quad \text{da cui } x = 0{,}8724$$

Per l'energia interna

$$U_2 = (1-0{,}8724)(417{,}36) + (0{,}8724)(2506{,}1) = 2239{,}7(\text{J})/(\text{g})$$

Quindi, per il *caso B*, si ha

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 2239{,}7 - 2583{,}6 = -343{,}9(\text{J})/(\text{g})$$

All'espansione di un grammo di vapor saturo corrisponde chiaramente una diminuzione di energia interna molto maggiore di quella relativa all'espansione di un grammo di liquido saturo. Tuttavia la massa contenuta nel recipiente è molto diversa nei due casi. Questo si può vedere come segue.

Per il *caso A*, il volume specifico del liquido saturo a 10(bar) è di $1{,}1273(\text{cm})^3/(\text{g})$. Quindi un recipiente del volume di $1000(\text{cm})^3$ contiene una massa di

$$m = \frac{1000(\text{cm})^3}{1{,}1273(\text{cm})^3/(\text{g})} = 887{,}1(\text{g})$$

Il lavoro totale di espansione è quindi

$$W = -m(\Delta U) = -(887{,}1)(-56{,}07) = 49\,740(\text{J})$$

Per il *caso B*, il volume specifico del vapor saturo a 10(bar) è $194{,}44\ (\text{cm})^3/(\text{g})$ ed il recipiente da $1000(\text{cm})^3$ contiene:

$$m = \frac{1000}{194{,}44} = 5{,}143(\text{g})$$

In questo caso il lavoro totale è

$$W = -(5{,}143)(-343{,}9) = 1770(\text{J})$$

I risultati ottenuti possono essere riassunti come segue:

	m(g)	ΔU(J)/(g)	W(J)
Caso A, espansione di liquido saturo	887,1	−56,07	49 740
Caso B, espansione di vapore saturo	5,143	−343,9	1 770

La conclusione sorprendente è che, per un recipiente di dato volume, il potenziale distruttivo per esplosione è circa 30 volte maggiore se il recipiente è riempito di acqua liquida satura rispetto al caso in cui risulti riempito di vapor d'acqua saturo alla stessa pressione. Le stesse considerazioni valgono per quanto riguarda l'immagazzinamento di energia in un dato volume. Il liquido saturo a pressione elevata è un mezzo molto più efficace del vapore saturo alla stessa pressione. La ragione sta nel fatto che in un dato volume si può introdurre una massa di liquido di gran lunga maggiore di quella del vapore.

PROBLEMI RISOLTI

COMPORTAMENTO PVT DI UNA SOSTANZA PURA (paragrafo 4.1)

4.1. Indicare sul diagramma PV le regioni (*a*) del fluido e (*b*) del vapore.

La regione del fluido e la regione del vapore sono indicate entrambe nella fig. 4-14. La regione del fluido comprende tutti gli stati per i quali la temperatura e la pressione sono maggiori dei rispettivi valori critici. La regione del vapore comprende quegli stati per i quali la condensazione può aver luogo *sia* per compressione a T costante *sia* per raffreddamento a P còstante.

4.2. Il diagramma PT di fig. 4-2 non fornisce alcuna informazione riguardo ai volumi. Quale dovrebbe essere l'andamento generale delle linee a volume costante (isocore) in questo diagramma, rispettivamente nella regione del liquido e in quella del gas?

Esaminando la fig. 4-3, si nota che le rette verticali del diagramma PV, cioè le rette a V costante, intersecano la curva di saturazione ACB per tutto il campo delle pressioni di saturazione per il liquido e per il vapore. Per piccoli volumi queste rette intersecano la curva del liquido saturo AC, mentre per volumi maggiori, intersecano la curva del vapore saturo CB. Vi sono quindi due rette a volume costante che intersecano la curva ACB ad una data pressione, una per il liquido e una per il vapore. Naturalmente fa eccezione la retta relativa al volume critico, la quale passa per il punto C, massimo della curva ACB. Sul diagramma PT i due tratti della curva di saturazione, AC e BC, coincidono e le coordinate (P, T) delle intersezioni delle linee a volume costante relative sia al liquido che al vapore cadono sulla curva di vaporizzazione 2-C della fig. 4-2. Oltre a ciò, tali intersezioni costituiscono i punti terminali delle linee a volume costante del diagramma PT. A partire da questi punti, le linee relative al liquido a volume costante (isocore) si estendono verso l'alto nella regione del liquido, mentre il gruppo delle isocore del vapore si estende verso destra nella regione del vapore.

Ci si può fare un'idea dell'andamento generale delle isocore facendo riferimento a due casi ideali: il gas perfetto ed il liquido con β e κ costanti. Per il gas perfetto, $PV = RT$, da cui

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

Quindi la pendenza di una isocora relativa ad un gas perfetto è costante e positiva e diminuisce all'aumentare di V.

Per la fase liquida, dalla (*3.19*) si ha $dV/V = \beta\,dT - \kappa\,dP$, che, a volume costante, diventa

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

Per valori di β e κ costanti e positivi, la pendenza delle isocore è costante e positiva, ed indipendente da V.

Questi risultati ottenuti per una fase liquida e una fase gassosa ideali sono ancora validi, in via qualitativa, anche per le sostanze reali. Le isocore in realtà presentano una curvatura, ma essa è poco evidente, ed i diagrammi PT hanno essenzialmente l'aspetto della fig. 4-15.

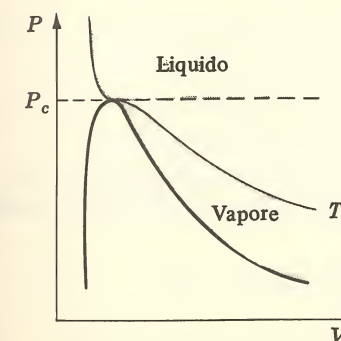



Fig. 4-14

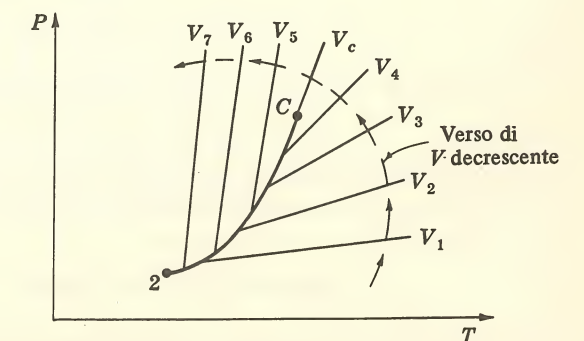



Fig. 4-15

TENSIONI DI VAPORE E CALORI LATENTI (paragrafo 4.3)

4.3. La tensione di vapore P^{sat} di un dato liquido è rappresentata da un'equazione della forma

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

dove A e B sono delle costanti e T è la temperatura assoluta. Dimostrare che per questa sostanza

$$S_{fg} = V_{fg}\frac{BP^{sat}}{T^2}$$

Si può applicare direttamente l'equazione (*4.2*), qui riscritta con la simbologia delle tabelle del vapor d'acqua:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S_{fg}}{V_{fg}}$$

Questa equazione può anche essere trasformata nella

$$\frac{d\ln P^{sat}}{dT} = \frac{S_{fg}}{P^{sat}V_{fg}}$$

Differenziando l'espressione data di $\ln P^{sat}$ e sostituendo, si ricava

$$\frac{B}{T^2} = \frac{S_{fg}}{P^{sat}V_{fg}} \quad \text{ovvero} \quad S_{fg} = V_{fg}\frac{BP^{sat}}{T^2}$$

4.4. A partire dai dati che seguono, determinare il calore latente di vaporizzazione H_{fg} del freon-11 (un fluido refrigerante) a 91(°C).

T(°F)	P^{sat}(psia)	V_g (ft)³/(lb$_m$)	V_f (ft)³/(lb$_m$)
90	19,69	2,09	0,01
91	20,06	2,06	0,01
92	20,43	2,02	0,01

Il problema richiede la diretta applicazione dell'equazione di Clapeyron (*4.3*), la quale, con la simbologia degli indici, si scrive

$$H_{fg} = TV_{fg}\frac{dP^{sat}}{dT}$$

La temperatura di vaporizzazione e la corrispondente variazione di volume sono

$$T = 91 + 460 = 551(\mathrm{R}) \qquad V_{fg} = 2{,}06 - 0{,}01 = 2{,}05(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

La derivata dP^{sat}/dT si valuta osservando che, secondo i dati disponibili, P^{sat} varia linearmente al variare di T. Perciò

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta P^{sat}}{\Delta T} = \frac{[20{,}43 - 19{,}69](\mathrm{psia})}{2(\mathrm{R})} = 0{,}37(\mathrm{psia})/(\mathrm{R})$$

Si noti che $\Delta T = 2(°\mathrm{F}) = 2(\mathrm{R})$. Sostituendo nell'equazione di Clapeyron si ha

$$H_{fg} = 551(\mathrm{R}) \times 2{,}05(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m}) \times 0{,}37(\mathrm{psia})/(\mathrm{R}) = 417{,}9(\mathrm{ft})^3(\mathrm{psia})/(\mathrm{lb_m})$$

Il prodotto (ft)³(psia) ovvero (ft)³(lb$_f$/in²) è un'unità di energia, come è sempre il prodotto di una pressione per un volume. Comunemente queste unità vengono convertite in (ft·lb$_f$) oppure in (Btu). Si ha quindi

$$H_{fg} = 417{,}9(\mathrm{ft})^3(\mathrm{lb_f/in^2})/(\mathrm{lb_m}) \times 144(\mathrm{in})^2/(\mathrm{ft})^2 = 60\,180(\mathrm{ft\,lb_f})/(\mathrm{lb_m})$$

e

$$H_{fg} = \frac{60\,180(\mathrm{ft\,lb_f})/(\mathrm{lb_m})}{778(\mathrm{ft{\cdot}lb_f})/(\mathrm{Btu})} = 77{,}35(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})$$

SISTEMI BIFASE (paragrafo 4.4)

4.5. Il vapor d'acqua alla pressione di 35(bar) ha un volume specifico di 50(cm)³/(g). Qual è la sua entalpia?

L'esame delle tabelle del vapor d'acqua e dei valori di V alla pressione di 35(bar) ivi riportati mostra che il valore di V assegnato è compreso tra $V_f = 1{,}2347$ e $V_g = 57{,}07$(cm)³/(g). Il vapor d'acqua è quindi "umido", costituito cioè da una miscela di liquido e di vapore saturi. Al fine di determinare l'entalpia del vapore, si deve valutarne il titolo, e ciò si può fare impiegando i dati volumetrici citati. Dall'esempio 4.5 si ha

$$V = V_f + xV_{fg} \quad \text{dove} \quad V_{fg} = V_g - V_f$$

Risolvendo rispetto al titolo x (frazione in massa di vapore), si ricava

$$x = \frac{V - V_f}{V_{fg}} = \frac{50{,}000 - 1{,}2347}{57{,}07 - 1{,}2347} = 0{,}8733$$

L'entalpia è data da

$$H = H_f + xH_{fg}$$

Dalle tabelle del vapor d'acqua a 35(bar) si ricava

$$H_f = 1049{,}7 \quad \text{e} \quad H_{fg} = 1753{,}7(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

E quindi

$$H = 1049{,}7 + (0{,}8733)(1753{,}7) = 2581{,}2(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

4.6. Un recipiente contiene esattamente una libbra-massa di H_2O sotto forma di liquido e vapore in equilibrio a 100(psia). Se il volume del recipiente è occupato per metà dal liquido e per metà dal vapore, qual è l'entalpia del contenuto del recipiente?

Per il liquido ed il vapore saturi a 100(psia) le tabelle del vapor d'acqua forniscono i seguenti valori:

$$V_f = 0{,}017736 \qquad V_g = 4{,}434(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

$$H_f = 298{,}61 \qquad H_g = 1187{,}8(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})$$

Se con x si indica la massa del vapore, allora il volume del vapore è xV_g ed analogamente il volume del liquido è $(1-x)V_f$. Ma questi due volumi sono uguali, e quindi

$$xV_g = (1-x)V_f$$

ovvero

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_f}{V_g} = \frac{0{,}017736}{4{,}434}$$

Risolvendo rispetto ad x si ottiene

$$x = 0{,}003984(\mathrm{lb_m}) \quad \text{e} \quad 1 - x = 0{,}996016(\mathrm{lb_m})$$

Quindi, dalla (*4.8*),

$$H = (1-x)H_f + xH_g = (0{,}996016)(298{,}61) + (0{,}003984)(1187{,}8) = 301{,}70(\mathrm{Btu})$$

4.7. Un recipiente rigido con un volume totale di 1(m)³ contiene 0,05(m)³ di acqua liquida satura e 0,95(m)³ di vapor d'acqua saturo alla pressione di 1(bar). Quanto calore si deve fornire all'acqua affinché il liquido vaporizzi completamente?

Il sistema è chiuso, e il primo principio della termodinamica si riduce a $Q = \Delta U^t = m\,\Delta U$, poiché non c'è scambio di lavoro. Nel suo stato iniziale il sistema contiene liquido e vapore saturi in equilibrio ad 1(bar). Dalle tabelle del vapor d'acqua si ottengono i seguenti valori:

$$V_{f_1} = 1{,}0432 \qquad V_{g_1} = 1694{,}0(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g})$$

$$U_{f_1} = 417{,}36 \qquad U_{g_1} = 2506{,}1 \qquad U_{fg_1} = 2088{,}7(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

Lo stato finale è costituito da vapore saturo ad una pressione che deve essere determinata. Ciò verrà fatto a partire dai dati volumetrici assegnati. La massa iniziale di liquido è

$$m_{f_1} = \frac{V_{liquido}}{V_{f_1}} = \frac{0{,}05(m)^3 \times (100)^3(cm)^3/(m)^3}{1{,}0432(cm)^3/(g)} = 47\,929(g)$$

Analogamente
$$m_{g_1} = \frac{V_{vapore}}{V_{g_1}} = \frac{0{,}95 \times (100)^3}{1694{,}0} = 560{,}8(g)$$

La massa totale del sistema è quindi

$$m = m_{f_1} + m_{g_1} = 47\,929 + 561 = 48\,490(g)$$

Nello stato finale il vapore saturo occupa completamente il volume del recipiente e costituisce da solo l'intera massa del sistema. Quindi

$$V_{g_2} = \frac{V_{rec}}{m} = \frac{1(m)^3 \times (100)^3(cm)^3/(m)^3}{48\,490(g)} = 20{,}622(cm)^3/(g)$$

Il vapor saturo dotato di questo volume specifico ha una pressione fissata, che può essere ottenuta attraverso l'interpolazione dei dati delle tabelle del vapor d'acqua saturo. Questa pressione è $P_2 = 89{,}5$(bar) e, a questa pressione, l'energia interna del vapore saturo è

$$U_2 = U_{g_2} = 2558{,}4(J)/(g)$$

L'energia interna iniziale è

$$U_1 = U_{f_1} + x_1 U_{fg_1}$$

dove x_1 è il titolo iniziale, dato da

$$x_1 = \frac{m_{g_1}}{m} = \frac{560{,}8}{48\,490} = 0{,}011565$$

(Si noti che, sebbene il sistema sia inizialmente costituito dal 95% in volume di vapore, ciò corrisponde a solo l'1% in massa). Sostituendo i valori numerici nell'espressione di U_1, si ha

$$U_1 = 417{,}36 + (0{,}011565)(2088{,}7) = 441{,}52(J)/(g)$$

Si può ora valutare Q mediante l'equazione originaria:

$$Q = m\Delta U = 48\,490(g) \times [2558{,}4 - 441{,}5](J)/(g) = 1{,}0265 \times 10^8(J)$$

4.8. Un recipiente rigido della capacità di $10(ft)^3$ contiene liquido e vapore saturi in equilibrio a 200(psia). Se il 99% della massa è costituito da acqua liquida, quanto calore si deve fornire al recipiente affinché il suo contenuto passi completamente in fase liquida?

La ragione per cui il recipiente in questo caso si riempie di liquido, mentre nel caso precedente si riempiva di vapore, è spiegata nell'esempio 4.2. L'equazione dell'energia è ancora $Q = \Delta U^t = m\Delta U$ ed i valori delle proprietà relative allo stato iniziale, dedotti dalle tabelle del vapor d'acqua, sono i seguenti:

$$V_{f_1} = 0{,}018387 \qquad V_{g_1} = 2{,}289(ft)^3/(lb_m)$$

$$U_{f_1} = 354{,}9 \qquad U_{g_1} = 1114{,}6(Btu)/(lb_m)$$

Il volume specifico iniziale del contenuto del recipiente è

$$V_1 = (1 - x_1)V_{f_1} + x_1 V_{g_1}$$

dove x_1 è il titolo o frazione in massa di vapore, il quale, dai dati del problema risulta 0,01. Quindi

$$V_1 = (0{,}99)(0{,}018387) + (0{,}01)(2{,}289) = 0{,}041093(ft)^3/(lb_m)$$

(Si noti che la frazione *in volume* del vapore contenuto nel recipiente è pari a 0,02289/0,041093 = 0,557. Quindi il sistema è costituito per il 55,7% in volume da vapore, sebbene ciò corrisponda a solo l'1% in massa.) La massa totale del sistema è

$$m = \frac{V_{rec}}{V_1} = \frac{10(ft)^3}{0{,}041093(ft)^3/(lb_m)} = 243{,}35(lb_m)$$

L'energia interna iniziale è

$$U_1 = (1 - x_1)U_{f_1} + x_1 U_{g_1}$$
$$= (0{,}99)(354{,}9) + (0{,}01)(1114{,}6) = 362{,}5(Btu)/(lb_m)$$

Raggiunto lo stato finale, cioè quando l'ultimo vapore è ormai condensato, l'intera massa del sistema è costituita da liquido saturo, il quale occupa tutto il volume del recipiente. Il volume del recipiente e la massa totale risultano alla fine invariati e quindi anche il volume specifico del contenuto del recipiente è immutato, cioè $V_{f_2} = 0{,}041093(ft)^3/(lb_m)$. Per interpolazione delle tabelle del liquido saturo si trova che la pressione alla quale il liquido saturo ha questo volume specifico è $P_2 = 3159{,}6$(psia) e che a questa pressione corrisponde un'energia interna finale

$$U_2 = U_{f_2} = 827{,}8(Btu)/(lb_m)$$

Si può ora valutare Q:

$$Q = m\Delta U = 243{,}35(lb_m) \times [827{,}8 - 362{,}5](Btu)/(lb_m) = 113\,230(Btu)$$

CAPACITA' TERMICHE (paragrafi 4.6 e 4.7)

4.9. Per l'acqua liquida a 25(°C) ed a pressione atmosferica sono disponibili i seguenti valori $\beta = 256 \times 10^{-6}(°C)^{-1}$, $(\partial\beta/\partial T)_P = 9{,}6 \times 10^{-6}(°C)^{-2}$, $V = 1{,}003(cm)^3/(g)$. Determinare l'effetto della pressione su C_P, cioè stimare il valore di $(\partial C_P/\partial P)_T$, per l'acqua in queste condizioni.

Dalla (*3.59*) si ha

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

che, ricordando la (*3.17*), si può anche scrivere

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left[\frac{\partial(\beta V)}{\partial T}\right]_P = -T\left[\beta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P\right]$$

Usando di nuovo la (*3.17*) si ottiene

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -TV\left[\beta^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P\right]$$

Sostituendo i valori numerici si ha

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -298(K) \times 1{,}003(cm)^3/(g)[(256 \times 10^{-6})^2(K)^{-2} + 9{,}6 \times 10^{-6}(K)^{-2}]$$
$$= -0{,}00288(cm^3\ atm)/(g)(K)(atm) \text{ ovvero } -2{,}92 \times 10^{-4}(J)/(g)(K)(atm)$$

Perciò un aumento di pressione di 1(atm), nelle condizioni in esame, produce un aumento di C_P molto piccolo. Poiché la capacità termica specifica dell'acqua a 25(°C) è circa 4,18(J)/(g)(K), la variazione percentuale di C_P relativa ad un aumento di pressione di 1(atm) è:

$$\frac{-2{,}92 \times 10^{-4}}{4{,}18}(100) = -0{,}007\%$$

4.10. La definizione generale della capacità termica, data nel capitolo 1, è

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_X$$

dove X indica un cammino reversibile completamente specificato. Finora sono state considerate solo due capacità termiche, C_V e C_P, ma se ne possono definire molte altre. In particolare a volte si rivelano utili le capacità termiche del liquido saturo e del vapore saturo. Esse rappresentano la quantità $\delta Q/dT$ relativa alle trasformazioni reversibili lungo un'appropriata curva di saturazione, e verranno qui indicate genericamente con C_{sat}. Poiché la pressione, il volume e la temperatura variano contemporaneamente lungo una curva di saturazione, C_{sat} è diversa sia da C_V che da C_P e non è espressa da $(dU/dT)_{sat}$ né da $(dH/dT)_{sat}$, dove le derivate sono valutate lungo le curve di saturazione. Tuttavia queste grandezze sono in relazione fra di loro. Ricavare le equazioni che esprimono tali relazioni.

L'equazione che definisce C_X fa riferimento alle sole trasformazioni reversibili e quindi è sempre pos-

sibile operare la sostituzione $\delta Q = T\,dS$. Nel caso ora considerato si ha

$$C_{sat} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{sat}$$

dove $(dS/dT)_{sat}$ rappresenta la variazione di S al variare di T lungo la curva di saturazione, cioè l'inverso della pendenza della curva del liquido saturo o del vapore saturo nel diagramma TS di fig. 4-11. In questa forma l'equazione è scritta solo in termini di proprietà di stato e suindi non è più necessaria la restrizione ai soli processi reversibili.

Se si considera S come funzione di T e di V, si ha

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Dividendo per dT e limitando l'esame alle trasformazioni che seguono la curva di saturazione, si ottiene

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} \qquad (1)$$

Questa equazione è molto simile alla (*3.15*), se si fa eccezione per il vincolo imposto, il quale, invece di specificare un valore costante per una data proprietà, fa riferimento ad una successione di stati specificati dalla curva di saturazione. Dalle (*3.49*) e (*3.43*):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Da cui

$$C_{sat} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{sat} = T\left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat}\right]$$

Ma, come si è visto nell'esempio 3.6, $(\partial P/\partial T)_V = \beta/\kappa$, e quindi sostituendo si ottiene l'espressione finale che lega C_{sat} a C_V:

$$C_{sat} = C_V + \frac{T\beta}{\kappa}\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} \qquad (2)$$

Un'equazione perfettamente analoga alla (*1*) è

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

che, con le (*3.17*) e (*3.18*), diventa

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} = \beta V - \kappa V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \qquad (3)$$

Combinando la (*2*) e la (*3*) si giunge ad un'altra espressione che collega C_{sat} a C_V:

$$C_{sat} = C_V + \frac{T\beta^2 V}{\kappa} - T\beta V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \qquad (4)$$

Ma, in virtù della (*4.12*), $T\beta^2 V/\kappa = C_P - C_V$ e quindi

$$C_{sat} = C_P - T\beta V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \qquad (5)$$

Si ha così una relazione fra C_{sat} e C_P. Si noti che $(dP/dT)_{sat}$ è proprio la pendenza della curva di vaporizzazione della fig. 4-2.

Un'altra equazione analoga alla (*1*) è

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

Ma $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ e, sostituendo la definizione di β, data dalla (*3.17*), nel risultato del problema 3.3, si ha $(\partial H/\partial P)_T = V(1 - \beta T)$. Pertanto

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_{sat} = C_P - T\beta V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} + V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

In accordo con la (*5*), i primi due termini a secondo membro sono uguali a C_{sat} e quindi

$$C_{sat} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{sat} - V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \qquad (6)$$

Questa relazione esprime il legame tra C_{sat} e $(dH/dT)_{sat}$.

Dalla definizione di entalpia $U = H - PV$ si ha

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{sat} - V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} - P\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat}$$

Ma la (*6*) mostra che i primi due termini a secondo membro sono uguali a C_{sat}. Quindi si ottiene

$$C_{sat} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{sat} + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} \qquad (7)$$

equazione che lega C_{sat} a $(dU/dT)_{sat}$.

Riassumendo, dalle (*2*) e (*7*) si ha

$$C_{sat} = C_V + \frac{T\beta}{\kappa}\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_{sat} + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_{sat}$$

e dalle (*5*) e (*6*)

$$C_{sat} = C_P - T\beta V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{sat} - V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

Da queste equazioni risulta chiaramente che C_{sat}, C_V, C_P, $(dU/dT)_{sat}$ e $(dH/dT)_{sat}$ sono quantità tutte diverse, ma fra loro collegate.

Impiegando i dati delle tabelle del vapor d'acqua è possibile farsi un'idea dell'ordine di grandezza di queste quantità. Si considerino, a tale scopo, i seguenti dati relativi a vapore e liquido saturi:

T	P	V_f	V_g	H_f	H_g	S_f	S_g
(°C)	(bar)	(cm)³/(g)		(J)/(g)		(J)/(g)(K)	
99	0,9778	1,0427	1729,9	414,83	2674,5	1,2956	7,3669
100	1,0135	1,0435	1672,9	419,04	2676,1	1,3069	7,3549
101	1,0502	1,0443	1618,2	423,26	2677,6	1,3181	7,3429

Il modo più diretto di calcolare C_{sat} consiste nell'uso dei dati di entropia, in accordo con l'equazione originaria

$$C_{sat} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{sat}$$

Con riferimento al liquido saturo, questa equazione si può scrivere

$$C_f = T\frac{dS_f}{dT}$$

mentre per il vapor saturo si ha

$$C_g = T\frac{dS_g}{dT}$$

Si introduce ora la ragionevole ipotesi che $(dS/dT)_{sat}$ a 100(°C) sia eguale a $(\Delta S/\Delta T)_{sat}$, valutata fra 99 e 101(°C). Con riferimento alla temperatura di 100(°C) si ha dunque

$$\frac{dS_f}{dT} \cong \frac{\Delta S_f}{\Delta T} = \frac{1{,}3181 - 1{,}2956}{2} = 0{,}01125(\text{J})/(\text{g})(\text{K})^2$$

e

$$C_f = 373{,}15(\text{K}) \times 0{,}01125(\text{J})/(\text{g})(\text{K})^2 = 4{,}198(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Analogamente

$$\frac{dS_g}{dT} \cong \frac{\Delta S_g}{\Delta T} = \frac{7{,}3429 - 7{,}3669}{2} = -0{,}0120(\text{J})/(\text{g})(\text{K})^2$$

e $$C_g = (373{,}15)(-0{,}0120) = -4{,}478(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

Si è ottenuto il risultato sorprendente che la capacità termica C_g del vapor saturo è negativa; ciò significa che, per far aumentare la temperatura, si deve *sottrarre* calore. Per spiegare questo fatto basta osservare che, lungo la curva di saturazione, si hanno variazioni sia di T che di P e che l'entropia dipende da entrambe queste variabili. Un aumento della temperatura provoca un aumento dell'entropia, mentre il concomitante aumento della pressione ne provoca una diminuzione. Quando l'ultimo effetto prevale sul primo, l'entropia diminuisce e la capacità termica risulta negativa.

Per avere un termine di confronto, si può calcolare C_P a 100(°C) e 1,0135(bar), a partire dai dati delle tabelle del vapor d'acqua. Per fare ciò occorre conoscere l'entalpia del vapore surriscaldato, come risulta dall'equazione

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cong \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P$$

La variazione di entalpia fra le temperature di 100 e 100(°C), sia a $P = 1$(bar) che a $P = 1{,}1$(bar) è di +20,3(J)/(g), e si suppone quindi che tale sia anche la variazione di entalpia a $P = 1{,}0135$(bar). Pertanto a 100(°C)

$$C_P = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_{P=1{,}0135(\mathrm{bar})} = \frac{20{,}3}{10} = 2{,}03(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

La variazione di entalpia lungo la curva di saturazione è completamente diversa da quella ora calcolata:

$$\frac{dH_g}{dT} \cong \frac{\Delta H_g}{\Delta T} = \frac{2677{,}6 - 2674{,}5}{2} = 1{,}55(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

VALORI DELLE PROPRIETA' DEI SISTEMI PVT (paragrafo 4.8)

4.11. I valori delle proprietà dei liquidi sottoraffreddati o compressi vengono calcolati a partire dalle proprietà del liquido saturo alla stessa temperatura mediante l'integrazione delle equazioni

$$dH = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \quad \text{e} \quad dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Spesso non sono disponibili dati di V e di $(\partial V/\partial T)_P$ in funzione di P nella regione del liquido e quindi si fa l'ipotesi che i relativi valori siano costanti e uguali a quelli di saturazione. Integrando si ha allora

$$H - H_f = \left(V_f - T\frac{dV_f}{dT}\right)(P - P^{sat}) \qquad (T \text{ costante})$$

$$S - S_f = -\frac{dV_f}{dT}(P - P^{sat}) \qquad (T \text{ costante})$$

Dato che i volumi si ritengono indipendenti da P, si è qui fatto uso della derivata totale dV_f/dT. Applicare queste equazioni all'acqua liquida, utilizzando i valori delle proprietà di saturazione riportati dalle tabelle del vapor d'acqua, e calcolare H ed S per l'acqua a (*a*) $T = 100$(°C) e $P = 25$(bar), (*b*) $T = 100$(°C) e $P = 200$(bar). Si confrontino i risultati con i valori desunti dalle tabelle del vapor d'acqua.

In corrispondenza di 100(°C), pari a 373(K), si ricavano dalle tabelle del vapor d'acqua i seguenti valori:

$$P^{sat} = 1{,}0135(\mathrm{bar}) \qquad H_f = 419{,}04(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

$$S_f = 1{,}3069(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K}) \qquad V_f = 1{,}0435(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g})$$

$$\frac{dV_f}{dT} \cong \frac{V_{f_{101}} - V_{f_{99}}}{101 - 99} = \frac{1{,}0443 - 1{,}0427}{2} = 0{,}0008(\mathrm{cm})^3/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

(*a*) Sostituendo direttamente i valori numerici nella formula dell'entalpia si ottiene

$$H - H_f = [1{,}0435 - (373)(0{,}0008)](25 - 1{,}0135) = 17{,}87(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{bar})/(\mathrm{g})$$

Poiché $10(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{bar}) = 1(\mathrm{J})$, si ha $H - H_f = 1{,}79(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$ e

$$H = H_f + 1{,}79 = 419{,}04 + 1{,}79 = 420{,}83(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

Il valore fornito dalle tabelle del vapor d'acqua è 420,85(J)/(g).

Similmente, dalla formula dell'entropia,

$$S - S_f = -0{,}01919(\mathrm{cm}^3\ \mathrm{bar})/(\mathrm{g})(\mathrm{K}) \quad \text{ovvero} \quad -0{,}0019(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

da cui $$S = 1{,}3050$$

che è identico al valore fornito dalle tabelle.

(*b*) Lo stesso procedimento, con riferimento ad una pressione di 200(bar), conduce ai seguenti risultati:

$$H - H_f = 14{,}83(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

$$H = 419{,}04 + 14{,}83 = 433{,}87(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

[dalle tabelle del vapor d'acqua $H = 434{,}06(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$]

$$S - S_f = -0{,}0159(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

$$S = 1{,}3069 - 0{,}0159 = 1{,}2910(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$$

[dalle tabelle del vapor d'acqua $S = 1{,}2917(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(\mathrm{K})$]

Questi risultati indicano che le approssimazioni impiegate conducono ad errori piuttosto piccoli nelle condizioni considerate. Tuttavia occorre osservare che il metodo risulterebbe completamente inappropriato se usato nella regione critica, dove le proprietà del liquido variano rapidamente con la pressione.

4.12. L'acqua liquida ad elevata purezza può essere sottoraffreddata alla pressione atmosferica fino a temperature sensibilmente minori di 0(°C). Si supponga che una massa d'acqua sia stata raffreddata in fase liquida fino a −5(°C). Un piccolo cristallo di ghiaccio (di massa trascurabile) viene aggiunto per innescare la cristallizzazione nel liquido sottoraffreddato. Se il conseguente cambiamento di stato ha luogo adiabaticamente ed a pressione costante, quale frazione del sistema passa in fase solida? Qual è la variazione di entropia del sistema?

Sono noti i seguenti dati:

Il calore latente di fusione dell'acqua a 0(°C) = 333,4 (J)/(g)

La capacità termica specifica dell'acqua tra 0 e −5(°C) = 4,22(J)/(g)(°C).

Si suppone che lo stato finale del sistema sia lo stato di equilibrio di una miscela di ghiaccio ed acqua a pressione atmosferica. A questo stato corrisponde una temperatura di 0(°C), pari a 273,15(K). Il cambiamento di stato avviene in un sistema chiuso a pressione costante e per una tale trasformazione (v. esempio 1.7), $Q = \Delta H^t = m\,\Delta H$. Ma la trasformazione è adiabatica e quindi $\Delta H = 0$.

Poiché ΔH è una variazione di una funzione di stato, il suo valore è indipendente dal cammino percorso e quindi, ai fini del calcolo, si può considerare un cammino arbitrario composto dai due stadi seguenti. (*1*) Il liquido sottoraffreddato viene riscaldato in fase liquida da −5(°C) a 0(°C). (*2*) Il calore somministrato durante lo stadio (*1*) viene ora sottratto a 0(°C) in modo da provocare la solidificazione di una parte del liquido. Gli scambi termici relativi ai due stadi si compensano esattamente e quindi in totale $Q = \Delta H = 0$ per ciascun grammo d'acqua.

Per lo stadio (*1*)

$$\Delta H_1 = C_P\,\Delta T = 4{,}22(\mathrm{J})/(\mathrm{g})(°\mathrm{C}) \times 5(°\mathrm{C}) = 21{,}1(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

Per lo stadio (*2*)

$$\Delta H_2 = -z\,\Delta H_{fusione} = -333{,}4\,z(\mathrm{J})/(\mathrm{g})$$

dove z è la frazione del sistema che solidifica. Si può ora scrivere

$$-333{,}4\,z + 21{,}1 = 0 \quad \text{da cui } z = 0{,}0633$$

Pertanto il 6,33% del sistema passa in fase solida.

La trasformazione, così come avviene nella realta, è evidentemente irreversibile. A conferma di ciò si può mostrare che la variazione di entropia del sistema è positiva. (Dato che la trasformazione è adiabatica, non ha luogo alcuna variazione di entropia dell'esterno.) L'entropia è una funzione di stato e la sua variazione può essere quindi calcolata lungo lo stesso cammino usato per l'entalpia. Per lo stadio (*1*)

$$\Delta S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 4{,}22 \ln \frac{273{,}15}{268{,}15} = 0{,}07796(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Per lo stadio (*2*) la temperatura è costante e quindi

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-21{,}1}{273{,}15} = -0{,}07725(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

In definitiva $\Delta S_{totale} = +0{,}00071(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$.

4.13. La capacità termica a pressione costante di un certo gas nello stato di gas perfetto è espressa in funzione della temperatura dall'equazione

$$C_P' = 12{,}0 + 3{,}0 \times 10^{-3}T - \frac{2{,}1 \times 10^5}{T^2}$$

dove T è in kelvin e C_P' è in (cal)/(g mole)(K). Determinare $\Delta H_{12}'$ e $\Delta S_{12}'$ per una variazione di temperatura a P costante da $T_1 = 300$ a $T_2 = 700$(K).

Le variazioni di entalpia e di entropia fra gli stati di gas perfetto a pressione costante sono date da

$$\Delta H_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} C_P'\, dT \quad \text{e} \quad \Delta S_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P'\, dT}{T}$$

Sostituendo a C_P' la sua espressione ed integrando si ottiene

$$\Delta H_{12}' = 12{,}0(T_2 - T_1) + 1{,}5 \times 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) + 2{,}1 \times 10^5\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$= \left[12{,}0 + 1{,}5 \times 10^{-3}(T_2 + T_1) - \frac{2{,}1 \times 10^5}{T_1 T_2}\right](T_2 - T_1)$$

e

$$\Delta S_{12}' = 12{,}0 \ln \frac{T_2}{T_1} + 3{,}0 \times 10^{-3}(T_2 - T_1) - 1{,}05 \times 10^5 \frac{T_2^2 - T_1^2}{(T_1 T_2)^2}$$

Se la temperatura è espressa in kelvin, l'unità di misura di $\Delta H_{12}'$ sarà (cal)/(g mole) e quella di $\Delta S_{12}'$ (cal)/(g mole)(K). Sostituendo a T_1 e a T_2 i rispettivi valori numerici si ha

$$\Delta H_{12}' = 5000(\text{cal})/(\text{g mole}) \qquad \Delta S_{12}' = 10{,}415(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

4.14. Il volume residuo è stato definito mediante l'equazione (*4.16*)

$$\Delta V' = \frac{RT}{P} - V$$

e si è detto che i dati sperimentali, in base a questa definizione, indicano che $\Delta V'$ rimane finito anche per $P \to 0$. $\Delta V'$ diventa nullo in corrispondenza di una sola temperatura per ogni sostanza particolare, ma in generale esso tende ad un valore limite non nullo. Come è possibile conciliare tale evidenza sperimentale con il fatto ben noto che la legge dei gas perfetti diventa valida quando $P \to 0$?

Si deve spiegare come

$$\Delta V' = \frac{RT}{P} - V$$

possa assumere un valore qualunque diverso da zero se contemporaneamente si ha il vincolo

$$V = \frac{RT}{P}$$

In generale, naturalmente, queste due equazioni considerate assieme impongono che $\Delta V'$ sia nullo. Tuttavia, quando $P \to 0$, sia V che RT/P tendono all'infinito. Quindi, in tali condizioni,

$$\Delta V' = \frac{RT}{P} - V = \infty - \infty$$

che è una forma indeterminata. L'indeterminazione può essere superata solo per via sperimentale e si

vede così che $\Delta V'$ è di solito diverso da zero ma finito nelle condizioni limite di $P \to 0$. Pertanto a rigore non si può scrivere

$$V = \frac{RT}{P}$$

per i gas reali a pressioni evanescenti, ma si dovrebbe invece scrivere

$$V + \Delta V' = \frac{RT}{P}$$

D'altra parte, quando $P \to 0$, $V \to \infty$ e $\Delta V'$ diventa del tutto trascurabile rispetto a V; pertanto, per tutti gli scopi pratici, la legge dei gas perfetti risulta valida.

Si consideri un esempio numerico. A 283(K) il valore limite di $\Delta V'$ per il metano è $50(\text{cm})^3/(\text{g mole})$. A questa temperatura e per $P = 0{,}0001$(atm) si ha

$$\frac{RT}{P} = \frac{82{,}05(\text{cm}^3\ \text{atm})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 283(\text{K})}{0{,}0001(\text{atm})} = 232\,201\,500(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Il volume è dato da

$$V = \frac{RT}{P} - \Delta V' = 232\,201\,500 - 50 = 232\,201\,450(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Se si fosse posto $V = RT/P$ si sarebbe commesso un errore minore di 1 su 4 milioni e un'ulteriore diminuzione della pressione comporterebbe un errore relativo ancora più piccolo e al limite nullo. Ciononostante la differenza tra RT/P e V rimane essenzialmente costante al valore di $50(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ e non diventa nulla.

4.15. Indicare in grafico l'andamento di V, S, G e C_P in funzione di T per una sostanza pura nel corso di una trasformazione a pressione costante che includa un passaggio di fase da liquido a vapore.

Normalmente il volume di un liquido cresce lentamente al crescere della temperatura. Nel corso della vaporizzazione a T e P costanti il volume aumenta moltissimo (tranne che nella regione critica). In seguito, se la temperatura cresce ancora, il vapore si dilata piuttosto rapidamente. Dunque l'andamento di V in funzione di T ha di solito l'aspetto generale mostrato nella fig. 4-16.

La variazione di entropia di un sistema omogeneo in funzione della temperatura è data dalla (*3.50*):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

La capacità termica C_P è sempre positiva, sia per il liquido che per il vapore. Quindi la curva che rappresenta S in funzione di T avrà pendenza positiva in ambedue le regioni. Durante la vaporizzazione l'entropia subisce un aumento pari al calore latente diviso per la temperatura assoluta. Pertanto un grafico di S in funzione di T ha in generale un aspetto simile a quello della fig. 4.17. Nella figura la pendenza della linea del vapore è minore di quella della linea del liquido in quanto la capacità termica del vapore è di solito minore di quella del liquido. Poiché C_P normalmente cresce al crescere della temperatura, C_P/T può crescere o decrescere e nella figura non viene quindi indicata esplicitamente la curvatura delle due linee.

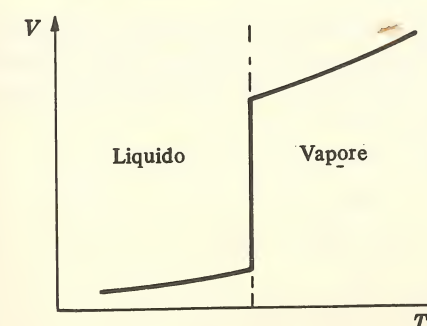



Fig. 4-16

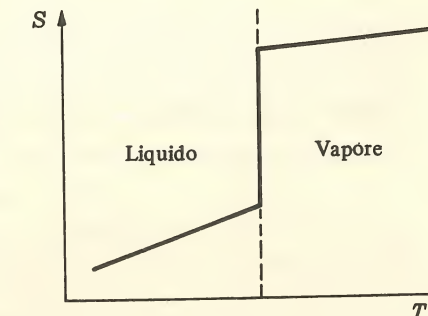



Fig. 4-17

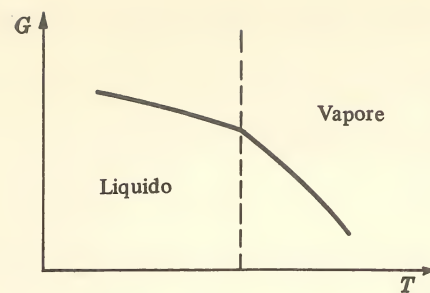



Fig. 4-18

Fig. 4-19

La funzione di Gibbs è legata a T e a P dalla (*3.35*), la quale, per una mole di sostanza pura, diventa $dG = -S\,dT + V\,dP$. A T e P costanti, anche G deve essere costante; si arriva così di nuovo alla conclusione, ricavata nel problema 3.11, secondo cui non si verifica alcuna variazione della funzione di Gibbs durante una trasformazione di fase a T e P costanti. Per le singole fasi si ha, dall'equazione citata,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Da queste relazioni e dalla fig. 4-17 si può costruire la fig. 4-18 che indica l'andamento di G in funzione di T.

Come si è già ricordato, C_P è positivo e generalmente aumenta al crescere di T. Inoltre il valore corrispondente al vapor saturo è generalmente minore di quello del liquido saturo, come si vede in fig. 4-19, la quale indica anche che C_P diventa infinito nel corso della vaporizzazione. Ciò discende dall'equazione di definizione

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P$$

e dal fatto che la variazione di temperatura è nulla durante la vaporizzazione.

4.16. Ricavare le tre espressioni generali che danno le proprietà molari medie di una miscela trifase di una sostanza pura nelle condizioni di punto triplo, in termini delle proprietà molari di una fase e delle variazioni delle proprietà associate alla fusione e alla vaporizzazione.

Sia x la frazione del sistema che è in fase vapore, y la frazione che è in fase liquida e z la frazione che è in fase solida; evidentemente $x + y + z = 1$. Una proprietà molare media M del sistema si può dunque esprimere con

$$M = zM_s + yM_f + xM_g \qquad (1)$$

Sostituendo $z = 1 - x - y$ nella (*1*) si ottiene

$$M = M_s + y(M_f - M_s) + x(M_g - M_s) = M_s + yM_{sf} + xM_{sg}$$

Ma $M_{sg} = M_{sf} + M_{fg}$. Questa relazione è generale e la sua validità per $M = V$, S ed H può essere verificata attraverso l'esame delle figg. 4-1, 4-11 e 4-12. Eseguendo la sostituzione si ha

$$M = M_s + (x + y)M_{sf} + xM_{fg} \qquad (2)$$

In parole, questa equazione afferma che un qualunque sistema costituito da un componente puro in tre fasi ha la proprietà della fase solida aumentata della variazione della proprietà relativa alla fusione per quella parte del sistema che non è solido, più ancora la variazione della proprietà relativa alla vaporizzazione per quella frazione del sistema che è in fase vapore.

Una seconda equazione si ottiene sostituendo nella (*1*) $y = 1 - x - z$:

$$M = z(M_s - M_f) + M_f + x(M_g - M_f)$$

Ma $\qquad M_s - M_f = -M_{sf} \qquad$ e $\qquad M_g - M_f = M_{fg}$

Si ha quindi $\qquad M = M_f + xM_{fg} - zM_{sf} \qquad (3)$

Infine un'ulteriore equazione si ottiene analogamente sostituendo nella (*1*) $x = 1 - z - y$:

$$M = M_g - zM_{sg} - yM_{fg}$$

Facendo di nuovo uso dell'equazione $M_{sg} = M_{sf} + M_{fg}$ si ricava

$$M = M_g - (z + y)M_{fg} - zM_{sf} \qquad (4)$$

PROBLEMI VARI CHE RICHIEDONO L'USO DELLE TABELLE DEL VAPOR D'ACQUA

4.17. Dai dati contenuti nelle tabelle del vapor d'acqua determinare:

(*a*) L'energia interna del vapor d'acqua a 50(psia) e 400(°F).

(*b*) Il titolo del vapore che ha un'entalpia di 1074,0(Btu)/(lb$_m$) a 50(psia).

(*c*) Una stima della capacità termica specifica C_P del vapore a 230(psia) e 300(°F).

(*d*) Il numero di gradi di surriscaldamento del vapore a 50(psia) e 400(°F).

(*e*) Quale delle equazioni di Maxwell (*3.41*)-(*3.44*) potrebbe essere più direttamente e più facimente applicata per saggiare la consistenza dei dati delle tabelle e del vapore surriscaldato? Illustrare l'uso dell'equazione prescelta.

(*a*) Il vapore a 50(psia) e 400(°F) è surriscaldato e la sua energia interna si legge direttamente dalle tabelle: $U = 1141{,}9$(Btu)/(lb$_m$).

(*b*) A 50(psia): $H_f = 250{,}24$, $H_g = 1174{,}4$ e $H_{fg} = 924{,}2$(Btu)/(lb$_m$). Poiché $H = H_f + xH_{fg}$,

$$x = \frac{H - H_f}{H_{fg}} = \frac{1074{,}0 - 250{,}2}{924{,}2} = 0{,}891$$

(*c*) Per definizione $C_P = (\partial H/\partial T)_P$. Per un piccolo intervallo di temperatura si può scrivere $C_P \cong (\Delta H/\Delta T)_P$. Si può ora applicare questa equazione all'intervallo di temperatura da 290 a 310(°F). Si ottiene

$$C_P \cong \frac{1194{,}1 - 1184{,}2}{20} = 0{,}495\text{(Btu)/(lb}_m\text{)(°F)}$$

(*d*) La temperatura di saturazione ad una pressione di 50(psia) è di 281,03(°F). Quindi

Gradi di surriscaldamento = 400 − 281,03 = 118,97(°F)

(*e*) L'equazione che può essere usata più facilmente e più direttamente è la (*3.44*), poiché essa richiede soltanto che siano mantenute costanti T e P, le quali sono le variabili principali delle tabelle del vapor d'acqua. Per piccoli intervalli di T e di P la (*3.44*) può essere espressa come

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P \cong -\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_T$$

Come esempio di applicazione di questa equazione, si considerino i seguenti dati ricavati dalle tabelle del vapore surriscaldato. I dati si riferiscono ad 1(lb$_m$) di vapore.

	V(ft)^3		S(Btu)/(R)	
T(°F)	P = 28(psia)	P = 30(psia)	P = 28(psia)	P = 30(psia)
300	15,890	14,812	1,7415	1,7334
310	16,115	15,023	1,7479	1,7399
	a 28(psia) ΔV = 0,225	a 30(psia) ΔV = 0,211	a 300(°F) ΔS = −0,0081	
			a 310(°F) ΔS = −0,0080	
	ΔV = 0,218		ΔS = −0,00805	
	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P = \frac{0{,}218\text{(ft)}^3}{10\text{(R)}} = 0{,}0218\text{(ft)}^3/\text{(R)}$		$\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_T = \frac{-0{,}00805\text{(Btu)/(R)}}{2\text{(psia)}} = -0{,}004025\text{(Btu)/(R)(psia)}$	

Si hanno così valori medi di $(\Delta V/\Delta T)_P$ e $(\Delta S/\Delta P)_T$ centrati intorno a 305(°F) e 29(psia). Rimane ora solo da conciliare le unità di misura. Si può scrivere

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_T = \frac{-0{,}004025(\text{Btu})/(\text{R})(\text{lb}_f/\text{in}^2) \times 778{,}16(\text{ft-lb}_f)/(\text{Btu})}{144(\text{in})^2/(\text{ft})^2}$$

$$= -0{,}02175(\text{ft})^3/(\text{R})$$

Il requisito di consistenza, espresso dalla relazione

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P \cong -\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_T$$

è dunque soddisfatto, poiché $0{,}0218 \cong -(-0{,}02175)$.

4.18. Del vapor d'acqua surriscaldato a 500(psia) e 650(°F) si espande fino a 100(psia). Determinare lo stato finale del vapore se l'espansione avviene (*a*) ad entalpia costante, (*b*) ad entropia costante.

Nelle tabelle del vapore sono dati i seguenti valori iniziali delle proprietà:

$$H_1 = 1328{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad S_1 = 1{,}5860(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

(*a*) Dalle tabelle si ricava che il vapore surriscaldato a 100(psia) ha un'entalpia eguale ad H_1 ad una temperatura poco minore di 600(°F). Un'interpolazione lineare delle tabelle fornisce il valore $T_2 = 597{,}4$(°F), a cui corrisponde

$$H_2 = H_1 = 1328{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \quad \text{e} \quad S_2 = 1{,}7570(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

(*b*) Esaminando le tabelle si vede che non esiste nessuno stato stabile costituito dalla sola fase vapore che, a 100(psia), abbia un'entropia così bassa come S_1. Si vede inoltre che il valore

$$S_2 = S_1 = 1{,}5860(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

sta fra quelli dell'entropia del liquido saturo e del vapore saturo a 100(psia). Lo stato finale deve essere quindi una miscela delle due fasi, ovvero un vapore "umido", il cui titolo può essere determinato mediante l'equazione

$$S_2 = S_{f_2} + x_2 S_{fg_2} \quad \text{ovvero} \quad x_2 = \frac{S_2 - S_{f_2}}{S_{fg_2}}$$

A 100(psia): $S_{f_2} = 0{,}4744$ e $S_{fg_2} = 1{,}1290(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$. Pertanto

$$x_2 = \frac{1{,}5860 - 0{,}4744}{1{,}1290} = 0{,}9846$$

e

$$H_2 = H_{f_2} + x_2 H_{fg_2}$$
$$= 298{,}6 + (0{,}9846)(889{,}2) = 1174{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Si noti che nel caso (*a*) l'entropia cresce ad entalpia costante e che nel caso (*b*) l'entalpia decresce ad entropia costante. Ambedue le trasformazioni si possono agevolmente seguire sul diagramma di Mollier (H in funzione di S).

4.19. Dieci libbre massa di vapor d'acqua, inizialmente ad una pressione P_1 di 20(psia) e ad una temperatura T_1 di 300(°F) vengono compresse isotermicamente e reversibilmente in un cilindro con pistone fino ad una pressione finale tale che il vapore arrivi proprio al punto di saturazione. Calcolare Q e W per questa trasformazione.

Nello stato iniziale il vapore è surriscaldato, mentre è saturo alla fine della trasformazione. Dalle tabelle del vapor d'acqua si ricavano i seguenti dati:

$$T_1 = 300 \qquad T_2 = 300(°\text{F})$$
$$P_1 = 20 \qquad P_2 = 66{,}98(\text{psia})$$
$$V_1 = 22{,}36 \qquad V_2 = 6{,}472(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)$$
$$U_1 = 1108{,}7 \qquad U_2 = 1100{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$
$$S_1 = 1{,}7805 \qquad S_2 = 1{,}6356(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Il bilancio energetico per un sistema chiuso (primo principio) è $\Delta U^t = Q - W$ ovvero $m\Delta U = Q - W$. Il valore di ΔU si calcola rapidamente:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 1100{,}0 - 1108{,}7 = -8{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Si noti che questa quantità non è nulla come sarebbe per un gas perfetto; essa è comunque piccola.

E' possibile determinare W dall'integrale

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

ma ciò richiederebbe la stesura di una tabella o di un grafico dei valori di P e dei corrispondenti valori di V ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua alla temperatura costante di 300(°F), e successivamente un'integrazione grafica o numerica. Poiché ΔU è nota, una procedura più semplice consiste nel determinare prima Q e valutare W dal primo principio: $W = Q - m\Delta U$.

Il valore di Q si ottiene dalla variazione di entropia del sistema. Poiché la trasformazione è reversibile e T è costante, si ha $\Delta S^t = Q/T$ ovvero $Q = Tm\,\Delta S$. Essendo $T = 300 + 460 = 760$(R)

$$Q = 760(\text{R}) \times 10(\text{lb}_m) \times [1{,}6356 - 1{,}7805](\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R}) = -1101{,}2(\text{Btu})$$

Sostituendo i valori numerici nell'espressione di W si ottiene

$$W = -1101{,}2 - 10(-8{,}7) = -1014{,}2(\text{Btu})$$

Dunque Q e W non sono uguali come sarebbero nel caso di un gas perfetto.

4.20. Scegliere dalle tabelle del vapor d'acqua alcuni dati per mostrare che, con riferimento ad una trasformazione di fase da vapore a liquido, le tabelle sono conformi al requisito (*3.68*), $(dG^t)_{T,P} \leqq 0$.

Per un cambiamento di stato finito a T e P costanti, la (*3.68*) può essere integrata per dare $(\Delta G^t)_{T,P} \leqq 0$. La disuguaglianza vale per una trasformazione irreversibile, mentre l'eguaglianza vale per una trasformazione reversibile, cioè una trasformazione durante la quale siano sempre soddisfatte le condizioni di equilibrio. Si consideri ora 1(g) di acqua che subisce una trasformazione di stato da vapor saturo a liquido saturo. In condizioni di saturazione le fasi liquida e vapore sono sempre all'equilibrio e l'equazione in esame diventa $\Delta G_{fg} = 0$.

Si vuol saggiare la consistenza dei seguenti dati tratti dalle tabelle del vapor d'acqua, con riferimento a 25(bar) e $T = 223{,}99$(°C), pari a 497,14(K):

$$H_f = 962{,}1 \qquad H_g = 2803{,}1(\text{J})/(\text{g})$$
$$S_f = 2{,}5547 \qquad S_g = 6{,}2575(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Poiché $G = H - TS$, si trova

$$G_f = 962{,}1 - (497{,}14)(2{,}5547) = -307{,}9(\text{J})/(\text{g})$$
$$G_g = 2803{,}1 - (497{,}14)(6{,}2575) = -307{,}8(\text{J})/(\text{g})$$

Quindi, a tutti gli effetti pratici, ΔG_{fg} è nulla. Essa non è esattamente nulla perché le tabelle del vapor d'acqua, così come tutte le altre tabelle di dati fisici, sono completamente differenti dalle tabelle dei logaritmi o di altre funzioni matematiche, le quali possono essere rese approssimate quanto si vuole. Le tabelle di dati fisici dipendono dalle misure sperimentali e dalla correlazione dei risultati delle misure attraverso equazioni empiriche. Viene fatto ogni sforzo per imporre l'accordo fra i risultati calcolati e i vincoli delle equazioni termodinamiche esatte, ma ciò è possibile soltanto entro i limiti di una intrinseca incertezza inscindibile dalle misure sperimentali.

Viene ora saggiata un'altra serie di dati, per i quali G_f e G_g non assumono lo stesso valore. Nelle tabelle del vapor d'acqua sono anche riportati i dati per il vapore sottoraffreddato, cioè per il vapore raffreddato fino ad uno stato instabile ad una temperatura minore della temperatura di saturazione. Per esempio sono riportati dati per il vapore sottoraffreddato a 25(bar) e 220(°C). Poiché la temperatura di saturazione è di 223,99(°C), questo vapore è stato raffreddato di quasi 4(°C) al di sotto della temperatura alla quale normalmente si ha la condensazione. In queste condizioni lo stato stabile è costituito da acqua liquida, per la quale sono disponibili i dati corrispondenti. Si ha così, a 25(bar) e $T = 220$(°C), pari a 493,15(K):

$$H^{vap} = 2790{,}2(\text{J})/(\text{g}) \qquad S^{vap} = 6{,}2315(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$
$$H^{liq} = 943{,}7(\text{J})/(\text{g}) \qquad S^{liq} = 2{,}5174(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Da questi dati si calcola $G = H - TS$:

$$G^{vap} = 2790{,}2 - (493{,}15)(6{,}2315) = -282{,}9(J)/(g)$$

$$G^{liq} = 943{,}7 - (493{,}15)(2{,}5174) = -297{,}8(J)/(g)$$

I due stati in esame sono alla stessa T e alla stessa P e la trasformazione da uno stato all'altro a quella T e a quella P consiste nel passaggio da uno stato instabile ad uno stato stabile, cioè da vapore a liquido. Così in questo caso si ha

$$(\Delta G^t)_{T,P} = G^{liq} - G^{vap} = -14{,}9(J)/(g)$$

che è in accordo col vincolo $(\Delta G^t)_{T,P} < 0$ per le trasformazioni irreversibili. Come è evidente, qualunque trasformazione da uno stato instabile ad uno stato stabile è intrinsecamente irreversibile.

4.21. Mostrare come la tensione di vapore di una gocciolina sferica di acqua a 25(°C) dipenda dal raggio della goccia. A 25(°C) la tensione superficiale σ dell'acqua è $\sigma = 69{,}4$(dyne)/(cm).

Nella fig. 4-20 sono indicate le forze che agiscono su un emisfero di una gocciolina di raggio r non vincolata; su tale base può essere impostato un bilancio di forze.

Forza verso sinistra, risultante della pressione interna P_i: $P_i(\pi r^2)$

Forza verso destra, risultante della pressione esterna P_e: $P_e(\pi r^2)$

Forza verso destra, risultante della tensione superficiale: $\sigma(2\pi r)$

Si ha così $$P_i(\pi r^2) = P_e(\pi r^2) + \sigma(2\pi r)$$

ovvero $$P_i - P_e = 2\sigma/r$$

Usando la conversione $1(\text{dyne})/(\text{cm})^2 = 10^{-6}(\text{bar})$, si può calcolare

r(cm)	$P_i - P_e$(bar)
1	0,00014
0,01	0,0139
10^{-4}(1 micron)	1,388
0	∞

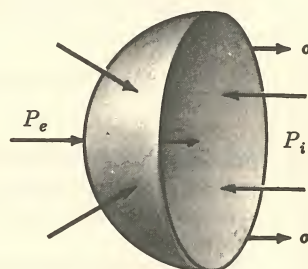



Fig. 4-20

Le proprietà del liquido nella gocciolina dipendono, naturalmente, dalla pressione interna, la quale è sempre maggiore della pressione esterna. In precedenza sono state ricavate le equazioni che permettono di determinare l'influenza di questo aumento di pressione sulle proprietà termodinamiche della goccia. In particolare, dalla (*3.35*) si ha che, a T costante,

$$dG = V\,dP \qquad (T \text{ costante}) \tag{1}$$

Si consideri una pozza d'acqua liquida con pelo libero perfettamente orizzontale, in equilibrio a 25(°C) con vapor d'acqua alla relativa pressione di saturazione P_0^{sat} di 0,0317(bar) (valore ricavabile dalle tabelle del vapor d'acqua). Se una piccola quantità di liquido venisse estratta dalla pozza e con essa venisse formata una gocciolina di 1 micron di raggio alla temperatura di 25(°C), si verificherebbe un aumento di pressione $P_i - P_e = P_i - P_0^{sat}$ di 1,388(bar), come è stato appena calcolato. In conseguenza si avrebbe una variazione della funzione di Gibbs che può essere determinata integrando la (*1*), con V assunto costante al valore di 1,003(cm)^3/(g) relativo all'acqua liquida a 25(°C). Si ha così

$$\Delta G = V(P_i - P_0^{sat}) = \frac{1{,}003(\text{cm})^3/(\text{g}) \times 1{,}388(\text{bar})}{10(\text{cm}^3\,\text{bar})/(\text{J})} = 0{,}139(\text{J})/(\text{g})$$

Se la gocciolina deve rimanere in equilibrio col vapor d'acqua, la funzione di Gibbs del vapore deve aumentare anch'essa esattamente della stessa quantità, in accordo con la (*4.1*). L'integrazione della (*1*) da P_0^{sat} alla nuova tensione di vapore P^{sat}, con V che, per il vapore, viene espresso con la legge dei gas perfetti, fornisce

$$\Delta G = \int_{P_0^{sat}}^{P^{sat}} \frac{RT}{P}\,dP = RT \ln \frac{P^{sat}}{P_0^{sat}}$$

Notando che $\Delta P^{sat} = P^{sat} - P_0^{sat}$ è molto piccola, si ha

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0^{sat} + \Delta P^{sat}}{P_0^{sat}} = RT \ln\left(1 + \frac{\Delta P^{sat}}{P_0^{sat}}\right) \cong RT\frac{\Delta P^{sat}}{P_0^{sat}}$$

Sostituendo i valori numerici si ottiene

$$0{,}139(\text{J})/(\text{g}) \times 18(\text{g})/(\text{g mole}) = 8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 298(\text{K}) \times \frac{\Delta P^{sat}}{0{,}0317}$$

da cui $$\Delta P^{sat} = 0{,}000032(\text{bar})$$

Questo aumento della tensione di vapore all'aumentare della pressione totale è noto come effetto di Poynting.

Dunque la pressione di saturazione del vapor d'acqua in equilibrio con una gocciolina d'acqua liquida di 1 micron di raggio è maggiore di 0,000032(bar), pari a 0,024(mm Hg), del valore riportato nelle tabelle del vapor d'acqua. Inoltre, quanto più piccola è la gocciolina, tanto più grande sarà tale differenza, sino a tendere all'infinito per $r \to 0$. Questa considerazione solleva l'interrogativo su come una gocciolina di nebbia o una goccia di pioggia possa iniziare a formarsi dal vapor d'acqua. La risposta è che le goccioline si formano solo sulle particelle di pulviscolo, le quali forniscono un raggio iniziale finito a partire dal quale la goccia può crescere. Ci si può domandare inoltre come la nebbia possa essere stabile rispetto all'acqua del terreno, visto che la nebbia ha una tensione di vapore più alta di quella dell'acqua del terreno e che quindi le goccioline di nebbia dovrebbero evaporare. Per dare una risposta basta osservare che la tensione di vapore presenta una spiccata dipendenza dalla temperatura e che quindi una piccola diminuzione di temperatura potrà ridurre la tensione di vapore della nebbia al livello di quella dell'acqua del terreno. La necessaria diminuzione di temperatura può essere calcolata dall'equazione di Clausius-Clapeyron (*4.4*), scritta nella forma

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT} = \frac{H_{fg}}{RT^2}$$

o anche nella forma approssimata $$\Delta T = \frac{RT^2\,\Delta P^{sat}}{H_{fg}P_0^{sat}}$$

Qui ΔP^{sat} vale $-0{,}000032$(bar), cioè il valore dell'incremento di pressione calcolato prima, ma col segno negativo poiché si vuol ora determinare la variazione di temperatura che *compensa* l'effetto di Poynting. Ricavando dalle tabelle del vapor d'acqua il valore di H_{fg} relativo a 25(°C), si ha

$$\Delta T = \frac{8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 298^2(\text{K})^2 \times [-0{,}000032(\text{bar})]}{2442{,}3(\text{J})/(\text{g}) \times 18(\text{g})/(\text{g mole}) \times 0{,}0317(\text{bar})} = -0{,}016(\text{K})$$

ovvero una diminuzione di temperatura di 0,016(°C). Si noti che la tensione di vapore può anche abbassarsi a causa delle impurezze disciolte nelle goccioline liquide: le nebbie così stabilizzate diventano smog.

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

TENSIONI DI VAPORE E CALORI LATENTI (paragrafo 4.3)

4.22. La tensione di vapore di un certo liquido puro è data dall'equazione

$$\ln P^{sat} = 9{,}3781 - \frac{3456{,}80}{T - 78{,}67}$$

dove P^{sat} è in atmosfere e T è in kelvin. Adottando le ipotesi dell'esempio 4.4, calcolare il valore di H_{fg} a 25(°C). Le ipotesi suggerite sono accettabili nel caso in esame?

Risp. $H_{fg} = 12.675$(cal)/(g mole) ovvero 53.033(J)/(g mole). A 25(°C) P^{sat} è 0,001709(atm), una pressione così bassa che le ipotesi fatte dovrebbero introdurre solo errori trascurabili.

SISTEMI BIFASE (paragrafo 4.4)

4.23. Un recipiente rigido con un volume totale di 100(ft)^3 contiene 1(ft)^3 di acqua liquida satura e 99(ft)^3 di vapor d'acqua saturo ad 1(atm). Quanto calore bisogna fornire al sistema per vaporizzare completamente il liquido?

Dati: I valori iniziali delle proprietà sono

$$P_1 = 1(\text{atm}) \quad \text{ovvero} \quad 14{,}696(\text{psia})$$

$$V_{f_1} = 0{,}016715, \quad V_{g_1} = 26{,}80(\text{ft})^3/(\text{lb}_m),$$

$$U_{f_1} = 180{,}1, \quad U_{g_1} = 1077{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

I valori finali sono

$$P_2 = 294{,}15(\text{psia}) \quad (\text{calcolati})$$

$$V_{g_2} = 1{,}5743(\text{ft})^3/(\text{lb}_m), \quad U_{g_2} = 1118{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Risp. $Q = 56.260(\text{Btu})$

4.24. Un chilogrammo d'acqua, di cui il 20% in peso è in fase vapore, è contenuto in un recipiente rigido alla pressione di 2(bar). Si somministra calore fintantoché il liquido non è completamente vaporizzato. Determinare la temperatura e la pressione finali, le variazioni ΔU^t, ΔH^t e ΔS^t delle proprietà di stato del chilogrammo d'acqua e la quantità di calore fornita al sistema.

Dati: Le proprietà iniziali sono

$$P_1 = 2(\text{bar}), \quad T_1 = 120{,}23(°\text{C})$$

$$V_{f_1} = 1{,}0605 \qquad V_{g_1} = 885{,}7(\text{cm})^3/(\text{g})$$

$$U_{f_1} = 504{,}5 \qquad U_{g_1} = 2529{,}5(\text{J})/(\text{g})$$

$$H_{f_1} = 504{,}7 \qquad H_{g_1} = 2706{,}7(\text{J})/(\text{g})$$

$$S_{f_1} = 1{,}5301 \qquad S_{g_1} = 7{,}1271(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Le proprietà finali sono

$$P_2 = 10{,}97(\text{bar}) \quad (\text{calcolata}) \quad T_2 = 183{,}97(°\text{C})$$

Risp. $U_{g_2} = 2586{,}3(\text{J})/(\text{g}), \quad H_{g_2} = 2781{,}6(\text{J})/(\text{g}), \quad S_{g_2} = 6{,}5545(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$

$\Delta U^t = 1\,676\,800(\text{J}), \quad \Delta H^t = 1\,836\,500(\text{J}), \quad \Delta S^t = 3905(\text{J})/(\text{K}), \quad Q = 1\,676\,800(\text{J})$

CAPACITA' TERMICHE (paragrafi 4.6 e 4.7)

4.25. (*a*) Con riferimento all'equazione

$$\int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT = C_{P_m}(T_2 - T_1)$$

dove C_{P_m} è un'opportuna capacità termica media, dimostrare che, quando $C_P = \alpha + \beta T$, C_{P_m} è la capacità termica valutata alla temperatura media aritmetica di T_1 e T_2.

(*b*) Con riferimento all'equazione

$$\int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = C_{P_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

dimostrare che, quando $C_P = \alpha + \beta T$, C_{P_m} è la capacità termica valutata alla temperatura media logaritmica di T_1 e T_2.

Si noti che α e β sono delle costanti e che la media logaritmica di T_1 e T_2 è

$$\frac{T_2 - T_1}{\ln (T_2/T_1)}$$

4.26. Facendo uso dell'equazione di Clapeyron e della (*6*) del problema 4.10 applicata sia al liquido saturo che al vapore saturo, dimostrare che

$$C_g - C_f = \frac{dH_{fg}}{dT} - \frac{H_{fg}}{T}$$

VALORI DELLE PROPRIETA' DEI SISTEMI PVT (paragrafo 4.8)

4.27. Una massa di acqua liquida in condizioni di saturazione alla pressione di 1(bar) riempie un contenitore. La temperatura di saturazione è di 99,63(°C). Si somministra calore all'acqua finché la temperatura non raggiunge i 120(°C). Se il volume del contenitore non varia, quale sarà la pressione finale?

Dati: Il valore medio di β fra 100 e 120(°C) è $80{,}8 \times 10^{-5}(°\text{C})^{-1}$. Il valore di κ ad 1(bar) e 120(°C) è $4{,}93 \times 10^{-5}\ (\text{bar})^{-1}$, e si può assumere indipendentemente da P. Il volume dell'acqua liquida satura ad 1(bar) è di $1{,}0432(\text{cm})^3/(\text{g})$.

Risp. 335(bar). [Nota: Si può ricavare dalle tabelle del vapor d'acqua che la pressione a cui il liquido a 120(°C) ha un volume specifico di 1,0432 è di 326(bar).]

4.28. Le tabelle del vapor d'acqua, in corrispondenza del vapore surriscaldato a 400(°F) e 200(psia), forniscono

$$V = 2{,}361(\text{ft})^3/(\text{lb}_m) \qquad H = 1210{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad S = 1{,}5600(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

L'entalpia del vapor d'acqua ad una pressione prossima a zero e a 400(°F) è di 1241,9(Btu)/(lb$_m$), e l'entropia del vapor d'acqua nello stato di gas perfetto ad 1(psia) e 400(°F) è di 2,1721(Btu)/(lb$_m$)(R). Determinare $\Delta V'$, $\Delta H'$ e $\Delta S'$ per il vapor d'acqua a 400(°F) e 200(psia).

Risp. $\Delta V' = 0{,}199(\text{ft})^3/(\text{lb}_m), \quad \Delta H' = 31{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m), \quad \Delta S' = 0{,}0281(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$

4.29. Per il mercurio liquido a 0(°C) e 1(atm) si hanno i seguenti dati:

$$V = 14{,}72(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \qquad \beta = 181 \times 10^{-6}(\text{K})^{-1} \qquad \kappa = 3{,}94 \times 10^{-6}(\text{atm})^{-1}$$

Assumendo che tali valori siano essenzialmente indipendenti da P, calcolare:

(*a*) L'aumento di pressione a partire da 1(atm) necessario a causare una diminuzione di V dello 0,1% a 0(°C). (Per una variazione dello 0,1%, V deve essere considerato "essenzialmente" costante.)

(*b*) Le variazioni ΔU, ΔH e ΔS per 1(g mole) di mercurio in corrispondenza della trasformazione del punto (*a*).

(*c*) Gli scambi Q e W nell'ipotesi che la trasformazione sia effettuata in maniera reversibile.

Risp. (*a*) 254(atm); (*b*) $\Delta U = -18{,}53(\text{J})$, $\Delta H = 360{,}1(\text{J})$, $\Delta S = -0{,}06857(\text{J})/(\text{K})$;
(*c*) $Q = -18{,}73(\text{J})$. $W = -0{,}20(\text{J})$

4.30. Per un sistema PVT in una sola fase costituita da una mole (o dalla massa unitaria) di una sostanza pura, la (*3.33*) diventa $dH = T\,dS + V\,dP$. A partire da questa equazione, dimostrare che

$$(a)\ (\partial H/\partial P)_S = V \qquad (b)\ (\partial H/\partial T)_S = V(\partial P/\partial T)_S = C_P/\beta T$$

$$(c)\ (\partial H/\partial V)_S = V(\partial P/\partial V)_S = -\gamma/\kappa \qquad (d)\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$(e)\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T = T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = T - \frac{1}{\beta} \qquad (f)\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = T + \frac{\gamma - 1}{\beta}$$

(*Traccia*: Vedere l'esempio 3.10 e il problema 4.32)

4.31. Dimostrare che, per un sistema PVT costituito da una mole (o dalla massa unitaria) di una sostanza pura,

$$(a)\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \frac{-C_P}{T} \qquad (b)\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\kappa V \qquad (c)\ \frac{\partial^2 G}{\partial P\,\partial T} = \beta V$$

Dimostrare anche che tutte e tre queste quantità diventano infinite nel corso di una trasformazione di fase.

4.32. Dimostrare che per un sistema PVT in una sola fase costituita da una mole (o dalla massa unitaria) di una sostanza pura,

$$(a)\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V \kappa}{\beta T} \qquad (b)\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{V\beta T} \qquad (c)\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{\kappa V}{\gamma}$$

Dimostrare che, per un gas perfetto, queste equazioni conducono ai risultati dell'esempio 2.5.

4.33. Per un sistema PVT in una sola fase costituita da una mole (o dalla massa unitaria) di una sostanza pura, la tabella seguente riporta varie derivate parziali *a T costante*, $(\partial y/\partial x)_T$. Quelle già discusse in altro luogo sono richiamate col numero di un'equazione o di un problema. Per tutte le altre è riportata la espressione corretta, che deve essere verificata. Dimostrare inoltre che tutte le derivate degenerano correttamente nelle espressioni valide per il gas perfetto.

$\partial y \downarrow / \partial x \rightarrow$	∂P	∂V
∂P	—	(3.18)
∂V	(3.18)	—
∂U	$-V(T\beta - P\kappa)$	$\frac{T\beta}{\kappa} - P$
∂H	$V(1 - \beta T)$	$\frac{1}{\kappa}(T\beta - 1)$
∂S	$-\beta V$	$\frac{\beta}{\kappa}$
∂C_V	—	$\frac{T}{\kappa}\left[\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{\kappa}\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_V\right]$
∂C_P	Problema 4.9	—

PROBLEMI VARI CHE RICHIEDONO L'USO DELLE TABELLE DEL VAPOR D'ACQUA

4.34. Un recipiente rigido con un volume di $20(\text{ft})^3$ è pieno di vapor d'acqua a 100(psia) e 600(°F). Si sottrae calore dal vapore finché la temperatura non è scesa a 350(°F). Determinare Q.

Dati: Lo stato iniziale è costituito da vapore surriscaldato, cui corrisponde

$$V_1 = 6{,}216(\text{ft})^3/(\text{lb}_m), \quad U_1 = 1214{,}2(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Si trova che lo stato finale è costituito da vapore surriscaldato a 74,88(psia) e 350(°F), con

$$V_2 = 6{,}216(\text{ft})^3/(\text{lb}_m), \quad U_2 = 1119{,}3(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Risp. $Q = -305{,}3(\text{Btu})$

4.35. Del vapor d'acqua a 300(°F) e 1(atm) viene compresso isotermicamente e in maniera reversibile finché non raggiunge uno stato finale costituito da liquido saturo. Determinare Q e W per $1(\text{lb}_m)$ di vapore.

Dati: Le proprietà iniziali sono

$$U_1 = 1109{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m), \quad S_1 = 1{,}8157(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Le proprietà finali sono

$$P_2 = 66{,}98(\text{psia}), \quad U_2 = 269{,}5(\text{Btu})/(\text{lb}_m), \quad S_2 = 0{,}4372(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Risp. $Q = -1047{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m), \quad W = -207{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$

QUESITI DI RIEPILOGO RELATIVI AI CAPITOLI 1-4

Per ciascuna delle affermazioni seguenti indicare se è vera o falsa.

_______1. Se un gas subisce una trasformazione in un sistema chiuso da un dato stato ad un altro, il valore di $\int P\,dV$ è una costante che non dipende dal cammino percorso, purché le trasformazioni considerate siano reversibili.

_______2. Tutti i gas perfetti hanno la stessa capacità termica molare a pressione costante (C_P).

_______3. La capacità termica molare a volume costante (C_V) di un gas perfetto non dipende dalla temperatura.

_______4. La capacità termica molare a pressione costante (C_P) di un gas perfetto non dipende dalla pressione.

_______5. L'entalpia di un gas perfetto è funzione della sola temperatura.

_______6. L'entropia di un gas perfetto è funzione della sola temperatura.

_______7. Il lavoro è *sempre* dato dall'integrale $\int P\,dV$.

_______8. Il primo principio della termodinamica impone che l'energia totale di un sistema qualunque si conservi entro il sistema.

_______9. Per ogni gas a temperatura costante, il prodotto PV tende a zero quando la pressione tende a zero.

_______10. L'energia di un sistema isolato deve essere costante.

_______11. L'entropia di un sistema isolato deve essere costante.

_______12. L'equazione PV^γ = costante è valida per ogni trasformazione adiabatica subita da un gas perfetto.

_______13. Se un sistema è sottoposto ad una trasformazione di stato reversibile ed adiabatica, è corretto dire che l'entropia del sistema non cambia.

_______14. Un sistema PVT costituito da tre specie chimiche non reagenti distribuite in tre fasi ha un solo grado di libertà.

_______15. Per il vapore umido si ha in generale $V = V_g - x'V_{fg}$, dove V è il volume specifico della miscela e x' è la frazione in massa del liquido.

_______16. Se una data quantità di gas perfetto subisce una trasformazione durante la quale $PV^2 = k$, dove k è una costante, allora è anche vero che $T/P^{1/2} = k'$, dove k' è una altra costante.

_______17. Se un sistema subisce una trasformazione *irreversibile* da uno stato iniziale di equilibrio i ad uno stato finale di equilibrio f, la variazione di entropia dell'esterno deve essere minore (in senso algebrico) di quanto sarebbe se il sistema passasse da i ad f in maniera reversibile.

_______18. La capacità termica a volume costante di un sistema costituito da un solo componente e da due fasi liquido e vapore in equilibrio è infinita.

______19. La capacità termica a pressione costante di un sistema costituito da un solo componente e da due fasi liquido e vapore in equilibrio è infinita.

______20. Al punto critico l'energia interna del liquido saturo è uguale all'energia interna del vapor saturo.

______21. Se un sistema subisce una trasformazione durante la quale la sua entropia non varia, la trasformazione deve essere necessariamente reversibile ed adiabatica.

______22. Il calore scambiato è *sempre* dato dall'integrale $\int T\,dS$.

______23. L'equazione $dH = T\,dS + V\,dP$ può essere applicata *solo* alle trasformazioni reversibili.

______24. E' sempre vero che $H_{fg} = TS_{fg}$, dove T è la temperatura assoluta a cui H_{fg} ed S_{fg} sono considerate.

______25. Il secondo principio della termodinamica impone che la variazione di entropia di un sistema sia nulla o positiva per qualunque trasformazione.

______26. Nelle trasformazioni cicliche si ottiene lavoro da calore in contraddizione con la espressione qualitativa del secondo principio.

______27. Se si fa lavoro di mescolamento su di un gas perfetto in un sistema chiuso nel corso di una trasformazione a volume costante, si ha $\delta Q \neq C_V\,dT$.

______28. Con riferimento all'equazione di una sbarra sottoposta a tensione a volume costante,

$$d\tilde{U} = T\,d\tilde{S} + \sigma\,d\epsilon$$

si può scrivere

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tilde{S}}\right)_{\epsilon} = \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon}\right)_{\tilde{S}}$$

______29. La variazione della funzione di Gibbs per una vaporizzazione a T e P costanti, cioè G_{fg}, è sempre positiva.

______30. Quando un sale fuso cristallizza, gli atomi si sistemano secondo una struttura a reticolo dotata di un elevato grado d'ordine; poiché l'aumento di ordine è associato ad una diminuzione di entropia, si deve concludere che l'entropia dell'universo diminuisce in seguito ad una tale trasformazione.

______31. Se un liquido saturo subisce un'espansione reversibile ed adiabatica, una parte del liquido vaporizza.

______32. Per ogni sistema PVT monofasico a pressione costante è sempre vero che

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT.$$

______33. Il tubo di Hilsch presenta uno speciale interesse per scienziati ed ingegneri perché funziona in violazione del secondo principio della termodinamica.

______34. Le centrali nucleari di produzione di energia presentano uno speciale problema per la società perché causano inquinamento termico, contrariamente alle centrali a vapore convenzionali.

Risp.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
F	F	F	V	V	F	F	F	F	V	F	F	V	F	V

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
V	F	F	V	V	F	F	F	V	F	F	V	V	F	F

31	32	33	34
V	V	F	F

Per ciascuno dei seguenti quesiti sono date più risposte; indicare la risposta corretta mediante il numero corrispondente: 1, 2, 3 o 4.

(a) Un inventore proclama di aver escogitato una macchina che, nel corso di un ciclo completo, produce 1200(Btu) di lavoro mentre riceve 1000(Btu) di calore da un'unica sorgente. Una tale macchina violerebbe:

(1) Il primo principio
(2) Il secondo principio
(3) Sia il primo che il secondo principio
(4) Né il primo né il secondo principio.

(b) L'inventore proclama anche di aver costruito un dispositivo che, nel corso di un ciclo completo, scarica 100(Btu) di calore ad un'unica sorgente termica mentre assorbe 100(Btu) di lavoro. Questo dispositivo viola:

(1), (2), (3), (4) come nel quesito (a)

(c) Un sistema passa da un dato stato iniziale di equilibrio ad uno stesso stato finale di equilibrio attraverso due diverse trasformazioni, una reversibile e una irreversibile. Quale delle affermazioni seguenti è vera, se ΔS si riferisce al sistema?

(1) $\Delta S_{irr} = \Delta S_{rev}$
(2) $\Delta S_{irr} > \Delta S_{rev}$
(3) $\Delta S_{irr} < \Delta S_{rev}$
(4) Non è possibile prendere una decisione nei confronti delle (1), (2) e (3).

(d) Con riferimento ad una trasformazione *qualsiasi*, il secondo principio impone che la variazione di entropia del sistema sia:

(1) Positiva o nulla
(2) Nulla
(3) Negativa o nulla
(4) Positiva o nulla o negativa, senza ulteriori precisazioni.

(e) Per una sostanza immaginaria i coefficienti di dilatazione volumetrica e di comprimibilità isoterma sono rispettivamente: $\beta = a/V$ e $\kappa = b/V$, dove a e b sono delle costanti. La equazione di stato di tale sostanza dovrebbe essere:

(1) $V = aT + bP +$ costante
(2) $V = aT - bP +$ costante
(3) $V = bT + aP +$ costante
(4) $V = bT - aP +$ costante

(f) L'espressione di un differenziale esatto che collega frà loro variabili termodinamiche sia

$$dB = C\,dE - F\,dG + H\,dJ$$

Quale delle seguenti *non* è una nuova funzione termodinamica consistente con l'espressione suddetta?

(1) $B - FG - CE$

(2) $B - CE$

(3) $B - HJ$

(4) $B - HJ + FG - CE$

(g) Data la stessa espressione di differenziale esatto vista in (f), si conclude che:

(1) $(\partial C/\partial G)_E = (\partial F/\partial E)_G$

(2) $(\partial C/\partial J)_{E,G} = (\partial H/\partial E)_{J,G}$

(3) $(\partial F/\partial G)_{E,J} = -(\partial E/\partial C)_{G,J}$

(4) Nessuna delle precedenti è vera.

(h) Per un sistema PVT, l'espressione $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ è *sempre* uguale a

(1) Zero

(2) $\gamma = C_P/C_V$

(3) R

(4) $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

(i) L'espressione $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ è equivalente a

(1) $(\partial S/\partial V)_T$

(2) $(\partial P/\partial T)_V$

(3) $(\partial V/\partial T)_S$

(4) $-(\partial P/\partial T)_V$

(j) Un sistema costituito da una fase liquida e da una fase vapore in equilibrio contiene tre specie chimiche: acqua, etanolo e metanolo. Il numero di gradi di libertà del sistema è:

(1) Zero

(2) Uno

(3) Due

(4) Tre

Risp.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
	(3)	(4)	(1)	(4)	(2)	(1)	(2)	(4)	(4)	(4)

CAPITOLO 5

Equazioni di stato e principio degli stati corrispondenti per i sistemi PVT

E' stato notato nel capitolo 4 che l'utilità delle relazioni fra proprietà termodinamiche dipende dalla disponibilità di un certo numero di dati. Infatti, se si vogliono ottenere risultati quantitativi dalla rete delle equazioni termodinamiche, occorre introdurre in essa alcuni dati per un numero minimo di proprietà. Questi dati possono essere raccolti e organizzati sotto forma di tabelle o di grafici, ma la maniera più concisa e generalmente più utile di rappresentarli consiste nell'uso delle *equazioni di stato.*

Per un sistema termodinamico (non necessariamente un sistema PVT) caratterizzato da n variabili *indipendenti*, si definisce equazione di stato un'espressione algebrica che lega fra loro $n + 1$ variabili di stato. Tale equazione descrive lo specifico comportamento fisico di un sistema o di una sostanza ed è un esempio di quelle equazioni che, nella meccanica dei continui, vengono dette costitutive.

All'atto pratico il comportamento fisico dei sistemi reali è spesso troppo complicato per essere descritto con accuratezza da equazioni convenientemente semplici, a meno che il campo delle variabili di stato sia molto ristretto. Di conseguenza le espressioni relativamente semplici che si usano di solito come equazioni di stato descrivono modelli di comportamento fisico che approssimano il comportamento reale con maggiore o minore accuratezza a seconda della natura del sistema in esame e delle condizioni operative. Così l'equazione di stato espressa dalla legge dei gas perfetti $PV = RT$ descrive correttamente il comportamento di un gas reale solo nelle condizioni limite, quando $P \to 0$, sebbene essa sia un'espressione esatta per un modello di gas costituito da molecole che non hanno volume proprio e non esercitano alcuna forza fra di loro. A rigore in un'equazione di stato può apparire un qualunque insieme di $n + 1$ variabili di stato. Tuttavia in questo capitolo ci si limiterà a trattare le equazioni di stato che riguardano i sistemi PVT e che collegano fra loro le variabili misurabili P, V, T, e di composizione. Simili equazioni sono a volte chiamate *equazioni di stato termiche.*

5.1 IL FATTORE DI COMPRESSIBILITA'

Nel paragrafo 4.8 si è notato che il volume residuo $\Delta V'$ è una funzione con cui si può descrivere convenientemente il comportamento volumetrico di un sistema PVT: infatti, mentre V può assumere valori in un campo di ampiezza enorme, le variazioni osservate di $\Delta V'$ si mantengono entro un campo molto più limitato. Tuttavia l'uso di $\Delta V'$ comporta ancora uno svantaggio di minore importanza, in quanto, come si è mostrato nel problema 4.14, il volume residuo rimane finito per i gas reali anche al limite quando $P \to 0$, mentre per un gas ideale $\Delta V'$ è identicamente nullo. Inoltre il valore di $\Delta V'$ a pressione evanescente è differente per ogni gas e, per di più, è funzione della temperatura.

Questa difficoltà può essere evitata con l'impiego di una funzione volumetrica ausiliaria diversa da $\Delta V'$ e precisamente con l'impiego del *fattore di compressibilità Z.* Mentre $\Delta V'$ è stato

definito come differenza fra V' e V alle stesse P e T, Z viene ora definito come rapporto fra V e V' alle stesse P e T: $Z = V/V'$. Ma $V' = RT/P$, e quindi

$$Z = \frac{PV}{RT} \qquad (5.1)$$

In accordo con la (5.1), per un gas perfetto si ha identicamente $Z = 1$. Ricordando la definizione (4.16) di $\Delta V'$, Z si può anche scrivere

$$Z = 1 - \frac{P\Delta V'}{RT}$$

o ancora

$$Z = 1 - \frac{\Delta V'}{V + \Delta V'}$$

Dalle due equazioni precedenti consegue che, se pur $\Delta V'$ rimane finito per un gas reale quando $P \to 0$ ($V \to \infty$), Z tende sempre a uno in queste condizioni limite. La più valida ragione che giustifica l'uso di Z è proprio l'esistenza di un suo valore limite universale, uguale per tutti i gas reali nelle condizioni di pressione evanescente. Analogamente a $\Delta V'$, anche Z presenta un campo di valori possibili molto più limitato di quello di V, e quindi risulta una funzione atta a rappresentare le proprietà volumetriche dei fluidi reali. Poiché Z è una funzione di stato ed è definibile in termini di T, P e V, le espressioni di Z in funzione di P, T e della composizione (oppure di V, T e della composizione, oppure ancora di P, V e della composizione) sono equazioni di stato termiche.

Esempio 5.1. Facendo ricorso ai dati volumetrici contenuti nella tabella del vapor d'acqua, calcolare e rappresentare in grafico il fattore Z dell'acqua, in funzione di P e per diverse isoterme. Indicare la regione di saturazione liquido-vapore, la regione del gas a bassa pressione, l'isoterma critica ed estendere alcune isoterme sino a 1000(bar) che è la pressione massima considerata per la fase vapore nelle tabelle del vapor d'acqua.

I valori di Z si calcolano dall (5.1) e i risultati sono mostrati nelle figg. 5-1 e 5-2. La fig. 5-1 ricopre il campo di pressioni fra 0 e 1000(bar) e mostra la zona di saturazione e alcune isoterme da 300(°C) a 1300(°C) che è il limite superiore di temperatura per le tabelle. La fig. 5-2 rappresenta i fattori di compressibilità della fase vapore da 0 a 4(bar) e a temperature comprese fra 80(°C) e 1300(°C).

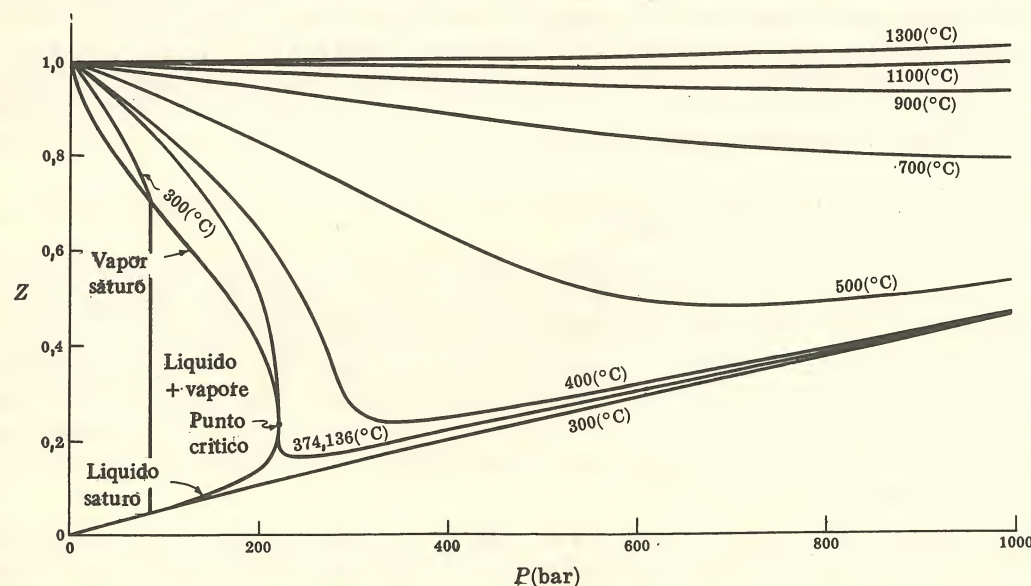



Fig. 5-1

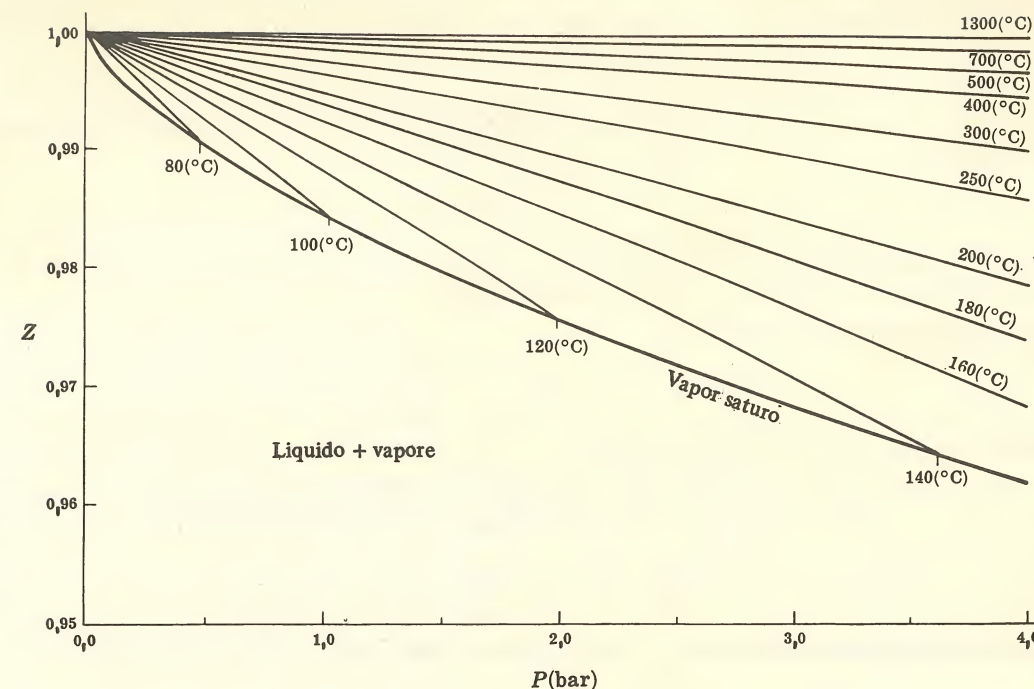



Fig. 5-2

Sebbene il comportamento dell'acqua differisca nei particolari da quello di altre sostanze, le caratteristiche salienti delle figg. 5-1 e 5-2 sono rappresentative del comportamento di molte altre sostanze. L'andamento tipico della maggior parte dei diagrammi ZP presenta: (*a*) una regione relativamente ristretta ove coesistono le due fasi sature, (*b*) la curvatura pronunciata dell'isoterma critica [374,136(°C) nella fig. 5-1], (*c*) il graduale appiattimento, al crescere della temperatura, delle isoterme supercritiche a pressioni moderate, e (*d*) l'aumento (in senso algebrico) della pendenza iniziale ($P = 0$) delle isoterme al crescere della temperatura. Una caratteristica di *tutti* i diagrammi ZP è la tendenza delle isoterme a coincidere con rette nel campo delle basse pressioni, come si vede più chiaramente in fig. 5-2. Questo comportamento suggerisce che, alle basse pressioni, sarà sufficiente, come equazione di stato, una semplice espressione di Z in serie di potenze di P che contenga solo pochi termini.

Esempio 5.2. Derivare le espressioni di $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial V/\partial P)_T$, e $(\partial P/\partial T)_V$ in funzione di P, T e Z e delle derivate parziali di Z.

Si ricavi dapprima il differenziale totale dZ dalla definizione (5.1) scritta in termini logaritmici:

$$dZ = \frac{Z}{P}dP + \frac{Z}{V}dV - \frac{Z}{T}dT \qquad (5.2)$$

Dividendo la (5.2) per dT ed imponendo la condizione di P costante si ha

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{Z}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{Z}{T} = \frac{P}{RT}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{Z}{T}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RZ}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \qquad (5.3)$$

Analogamente si ricava

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{Z}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{Z}{P} = \frac{P}{RT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{Z}{P}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{ZRT}{P^2} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T \qquad (5.4)$$

L'ultima derivata parziale discende dalle (5.3), (5.4) e dalla relazione

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Sostituendo risulta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\frac{Z}{T} + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P}{\frac{Z}{P} - \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T} \qquad (5.5)$$

Esempio 5.3. Considerando Z come funzione di T e P, derivare le equazioni che esprimono l'entalpia residua $\Delta H'$ e l'entropia residua $\Delta S'$ in termini di T, P, Z e delle derivate di Z.

Se si usa la (*4.14*) per esprimere $\Delta H'$:

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP \quad (T \text{ costante}) \qquad (4.14)$$

Combinando la (*4.14*) con le (*5.1*), (*5.3*) si ottiene

$$\Delta H' = \int_0^P \left\{T\left[\frac{RZ}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right] - \frac{ZRT}{P}\right\} dP \quad (T \text{ costante})$$

o anche

$$\frac{\Delta H'}{RT} = T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \quad (T \text{ costante}) \qquad (5.6)$$

Analogamente l'espressione richiesta per $\Delta S'$ si ricava da una combinazione delle (*5.3*) e (*4.15*):

$$\frac{\Delta S'}{R} = T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} + \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ costante}) \qquad (5.7)$$

Si noti che la (*5.6*) e la (*5.7*) sono state ridotte a forma adimensionale.

5.2 EQUAZIONI DEL VIRIALE

Poiché per qualunque gas si ha $Z = 1$ per $P = 0$ (ovvero per $1/V = 0$), si può giungere ad una conveniente descrizione empirica del comportamento di una fase vapore considerando il fattore di compressibilità come funzione di T e P (o di T e $1/V$) e sviluppandolo in serie di potenze con punto iniziale $P = 0$ (ovvero $1/V = 0$):

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots \qquad (5.8)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots \qquad (5.9)$$

Le equazioni (*5.8*) e (*5.9*) sono dette *equazioni del viriale* o equazioni di stato del viriale, e i coefficienti B, B', C, C', ecc. sono detti coefficienti del viriale: B e B' sono i secondi coefficienti del viriale, C e C' sono i terzi coefficienti del viriale e così via. I coefficienti del viriale per un gas puro sono funzioni della sola temperatura, mentre per le miscele essi sono funzioni della temperatura e della composizione. Il confronto delle due serie infinite (*5.8*) e (*5.9*) indica che i coefficienti omologhi sono collegati dalle relazioni (v. problema 5.6):

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \qquad (5.10)$$

$$D' = \frac{D + 2B^3 - 3BC}{(RT)^3}$$

ecc.

Esempio 5.4. Si vuole mettere in evidenza come in pratica sia possibile ricavare i coefficienti del viriale dai dati PVT. L'equazione del viriale in termini di volume (*5.9*), riordinata nella forma

$$(Z-1)V = B + \frac{C}{V} + \frac{D}{V^2} + \cdots \qquad (5.11)$$

mostra che un grafico di $(Z-1)V$ in funzione di $1/V$ a temperatura costante può fornire il valore di B a quella temperatura come intercetta della curva sull'asse delle ordinate ($1/V = 0$):

$$B = \lim_{1/V \to 0} [(Z-1)V]_T \qquad (5.12)$$

Inoltre dal grafico si ottiene il valore di C come pendenza limite della curva a $1/V = 0$:

$$C = \lim_{1/V \to 0} \left[\frac{\partial(Z-1)V}{\partial(1/V)}\right]_T$$

Il coefficiente C può essere ricavato anche con un metodo alternativo: una ulteriore manipolazione della (*5.11*) fornisce

$$[(Z-1)V - B]V = C + \frac{D}{V} + \cdots \qquad (5.13)$$

Se B è noto, ad esempio per mezzo della (*5.12*), allora la (*5.13*) suggerisce che su un grafico $[(Z-1)V - B]V$ in funzione di $1/V$, C è individuato dall'intercetta a $1/V = 0$:

$$C = \lim_{1/V \to 0} \{[(Z-1)V - B]V\}_T$$

e D dalla pendenza limite della curva a $1/V = 0$:

$$D = \lim_{1/V \to 0} \left\{\frac{\partial[(Z-1)V - B]V}{\partial(1/V)}\right\}_T$$

L'uso delle equazioni su citate sarà ora illustrato applicandole ai dati volumetrici ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua relativamente alla temperatura di 260(°C).

La fig. 5-3 rappresenta il grafico di $(Z-1)V$ in funzione di $1/V$; i punti che in essa compaiono sono relativi a pressioni variabili da 0,25(bar) fino al valore di saturazione di 46,88(bar). Per densità minori di circa 20×10^{-5}(g mole)/(cm)^3, i punti riportati nel grafico sono piuttosto sparpagliati, ma a densità maggiori l'andamento è più uniforme; la curva tracciata per collegare i punti fornisce un valore dell'intercetta di $-142{,}2$(cm)^3/(g mole), il quale,valore in virtù della (*5.12*), è il secondo coefficiente del viriale B. Inoltre a seconda di come viene tracciata la tangente alla curva per $1/V = 0$, si ottengono valori per il coefficiente C compresi fra circa -6500 e -7500(cm)^6/(g mole)^2.

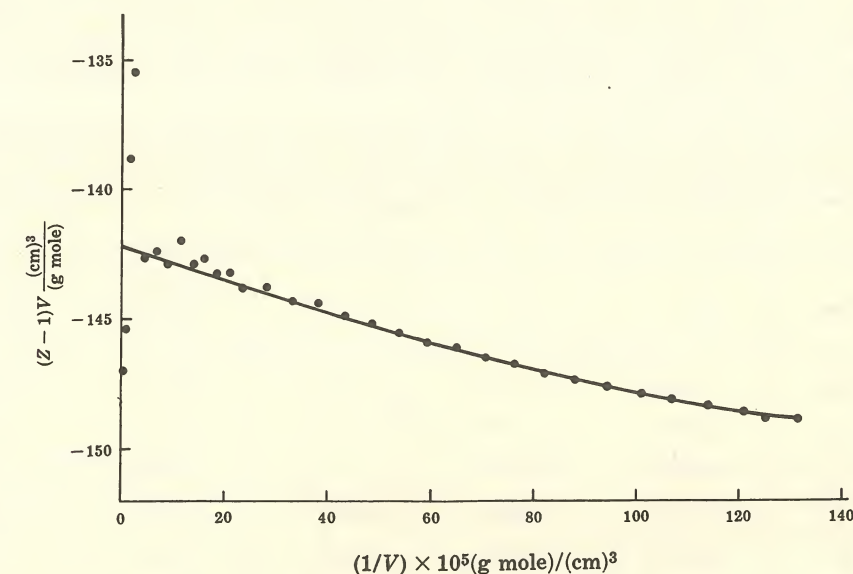



Fig. 5-3

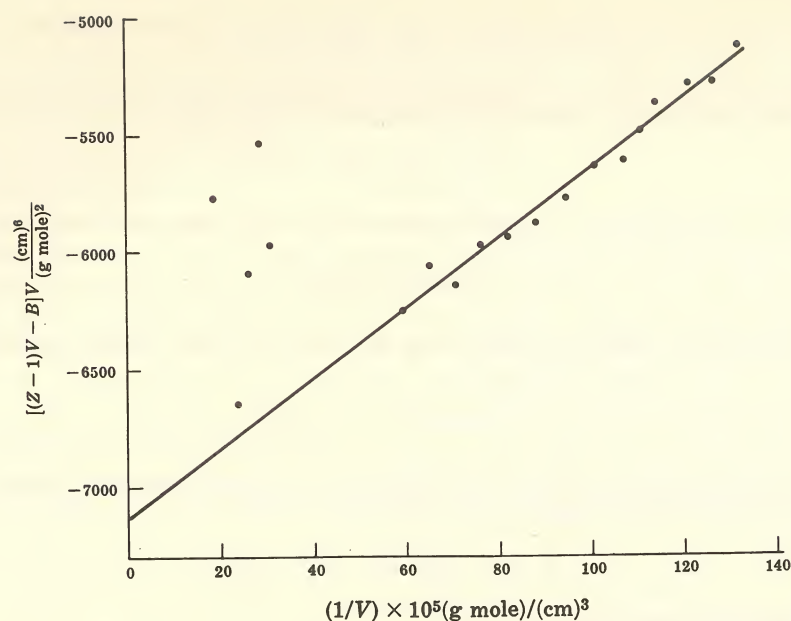



Fig. 5-4

Una ulteriore stima di C si ottiene dal grafico di $[(Z-1)V-B]V$ in funzione di $1/V$, che è riportato nella fig. 5-4. Il valore di $-142{,}2(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ ricavato per B dalla fig. 5-3 è stato ora usato per calcolare la posizione dei punti nel nuovo grafico: per densità minori di circa $50 \times 10^{-5}(\text{g mole})/(\text{cm})^3$, si sono ottenuti scarti molto significativi, ma oltre tale valore di densità si osserva un andamento lineare e una sostanziale riduzione degli scarti. A 260(°C) e per densità minori di $50 \times 10^{-5}(\text{g mole})/(\text{cm})^3$, il valore del fattore Z del vapor d'acqua non varia in misura apprezzabile al variare di C nel campo di valori ricoperto dagli scarti e pertanto una estrapolazione della retta dalle alte alle basse densità (v. figura) è del tutto soddisfacente al fine di determinare il valore dell'intercetta. L'estrapolazione fornisce per C un valore di $-7140(\text{cm})^6/(\text{g mole})^2$, e la pendenza della retta individua anche il valore di $D = 1{,}51 \times 10^6(\text{cm})^9/(\text{g mole})^3$. Riassumendo, per il vapor d'acqua a 260(°C) si ha

$$B = -142{,}2(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \qquad C = -7140(\text{cm})^6/(\text{g mole})^2 \qquad D = 1{,}51 \times 10^6(\text{cm})^9/(\text{g mole})^3$$

Sinora non si è data alcuna indicazione sul margine di incertezze legato alla determinazione dei valori dei coefficienti suddetti; si noti però che la determinazione degli ultimi due, ed in particolare di D, è soggetta a errori piuttosto rilevanti. La stima dei coefficienti del viriale di ordine superiore non può essere fatta sulla base dei dati delle tabelle del vapor d'acqua, ma dalle figg. 5-3 e 5-4 appare manifesto che i coefficienti successivi a D sono ben poco significativi alla temperatura presa in esame.

E' istruttivo confrontare i contributi a Z relativi ai termini che contengono rispettivamente B, C e D. Ciò può essere fatto considerando la seguente tabella, in cui sono anche riportati i volumi molari calcolati facendo uso dei coefficienti del viriale ora determinati e i corrispondenti volumi molari tratti dalle tabelle del vapor d'acqua.

P(bar)	B/V	C/V^2	D/V^3	$V_{\text{calcolato}}$ (cm)³/(g)	V_{tabelle} (cm)³/(g)
0,01	−0,00003	-4×10^{-10}	2×10^{-14}	246 046	246 046
0,1	−0,00032	-4×10^{-8}	2×10^{-11}	24 598	24 598
1	−0,00322	-4×10^{-6}	2×10^{-8}	2452,6	2453
10	−0,03318	−0,00039	0,00002	237,80	237,8
25	−0,08816	−0,00274	0,00036	89,511	89,51
46,88	−0,18695	−0,01234	0,00343	42,206	42,21

Fino alla pressione di circa 5(bar), l'equazione del viriale troncata ai primi due termini fornisce valori in perfetto accordo con i dati delle tabelle del vapor d'acqua relativi a 260(°C), e persino a 25(bar) il contributo dei termini

contenenti C e D è solo di circa 0,4%. Questa è la ragione per cui l'estrapolazione dal campo delle alte densità fino a $1/V = 0$ fatta nella fig. 5-4 è sufficiente per determinare C. L'ottimo accordo fra i volumi specifici e calcolati e quelli ricavati dalle tabelle dimostra semplicemente che una serie polinomiale in $1/V$ troncata al quarto termine è uno strumento appropriato per correlare i dati sperimentali relativi all'isoterma in esame.

Quantunque le (*5.8*) e (*5.9*) siano state ora verificate su base empirica, la vera utilità delle equazioni del viriale deriva dalla constatazione che i coefficienti hanno anche un significato teorico. Se una fase gassosa viene raffigurata come un insieme di particelle distinte (molecole), si riconosce che il comportamento PVT macroscopico è determinato, su scala microscopica, dalle interazioni fra i campi di forza molecolari. Gli effetti delle interazioni molecolari dipendono almeno da due parametri principali: (1) la natura delle molecole stesse, la quale determina il tipo delle forze agenti, e (2) le distanze intermolecolari. Se le distanze intermolecolari sono molto grandi (basse densità), le molecole esercitano fra di loro forze trascurabili e il gas tende a comportarsi come un gas perfetto ($Z = 1$). D'altra parte quando la densità cresce, la distanza media fra le molecole diminuisce e le interazioni intermolecolari diventano sempre più significative. Ora, se il comportamento globale dell'insieme di molecole viene visualizzato come una combinazione degli effetti relativi all'interazione fra vari *numeri* di molecole, si può concludere che: alle densità molto basse sono significative le interazioni di "primo ordine" (gruppi di una sola molecola, cioè le varie molecole agiscono indipendentemente le une dalle altre); alle densità leggermente maggiori debbono essere considerate anche le interazioni di "secondo ordine" (cioè sono importanti le interazioni che coinvolgono le molecole prese due a due); a densità ancora maggiori sono importanti anche le interazioni di "terzo ordine", ecc. Secondo l'interpretazione fornita dalla meccanica statistica i termini B/V, C/V^2, ecc. dell'equazione del viriale rappresentano i successivi contributi delle interazioni di ordine N alla deviazione di un gas reale dal comportamento del gas perfetto, e di fatto vengono così individuati gli strumenti per il calcolo di B, C, ecc., da modelli meccanici dei campi di forza intermolecolari. Il risultato più importante per i nostri fini è che la meccanica statistica fornisce anche espressioni *esatte* per la dipendenza dei coefficienti del viriale di una miscela dalla composizione. In effetti l'equazione del viriale è la sola equazione di stato in relazione alla quale siano disponibili "regole di mescolamento" rigorose. Le regole di mescolamento per una miscela di m componenti sono

$$B = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} y_i y_j B_{ij} \tag{5.14}$$

$$C = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} y_i y_j y_k C_{ijk} \tag{5.15}$$

ecc.

dove le y indicano le frazioni molari. I coefficienti B_{ij}, C_{ijk}, ecc. sono funzioni della sola temperatura e godono delle proprietà

$$B_{ij} = B_{ji}$$
$$C_{ijk} = C_{ikj} = C_{jik} = C_{jki} = C_{kij} = C_{kji} \tag{5.16}$$

ecc.

Quando le sommatorie delle (*5.14*) e (*5.15*) sono scritte per esteso, vi appaiono due tipi di coefficienti: quelli in cui gli indici sono tutti uguali e quelli in cui almeno un indice differisce dagli altri. I coefficienti del primo tipo si riferiscono ad un componente puro; quelli del secondo tipo, detti ***coefficienti incrociati*** o misti, sono proprietà della miscela.

Esempio 5.5. Scrivere per esteso le (*5.14*) e (*5.15*) per una miscela binaria.

L'equazione (*5.14*) diventa

$$B = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} y_i y_j B_{ij}$$

$$= y_1^2 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2^2 B_{22}$$

Ma dalla (*5.16*) si ha $B_{12} = B_{21}$ e quindi

$$B = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \qquad (5.17)$$

Analogamente

$$C = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sum_{k=1}^{2} y_i y_j y_k C_{ijk}$$

$$= y_1^3 C_{111} + y_2 y_1^2 C_{211} + y_1^2 y_2 C_{121} + y_1 y_2^2 C_{221} + y_1^2 y_2 C_{112} + y_2^2 y_1 C_{212} + y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222}$$

Ma, sempre dalla (*5.16*),

$$C_{211} = C_{121} = C_{112}$$

$$C_{221} = C_{212} = C_{122}$$

E infine

$$C = y_1^3 C_{111} + 3 y_1^2 y_2 C_{112} + 3 y_1 y_2^2 C_{221} + y_2^3 C_{222}$$

Se l'esempio 5.5 viene rielaborato per una miscela gassosa ternaria, si trova che nell'espressione completa di B compaiono i coefficienti addizionali B_{33}, B_{13} e B_{23}. Tutti questi coefficienti, però, possono essere determinati dai dati relativi ai componenti puri e alle miscele binarie e, *in generale*, per calcolare il coefficiente B di una miscela sono necessari solo dati relativi ai componenti puri e alle miscele binarie. Generalizzando ancora, il coefficiente del viriale di ordine N, per una miscela contenente un qualsivoglia numero di componenti, è funzione dei coefficienti calcolabili da misure su sistemi che contengono al più N componenti. Questa utile proprietà deriva dal significato, in termini di meccanica statistica, del coefficiente del viriale di ordine N, il quale deriva dalle interazioni molecolari di ordine N. Così B_{11} e B_{22} tengono conto dell'effetto medio delle interazioni di secondo ordine fra molecole identiche, mentre B_{12} tiene conto delle interazioni fra coppie di molecole diverse.

5.3 FORME TRONCATE DELLE EQUAZIONI DEL VIRIALE

Risulta evidente, dalla fig. 5-2 e dai confronti numerici riportati nell'esempio 5.4, che, alle basse pressioni, l'equazione del viriale troncata dopo i primi due termini, sia nella forma

$$Z = 1 + B'P \qquad (5.18)$$

o anche nella forma

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \qquad (5.19)$$

dovrebbe in generale fornire una buona rappresentazione dei dati volumetrici a temperatura costante. Queste due equazioni permettono di ottenere risultati di accuratezza confrontabile per i gas a bassa pressione.

A pressioni più alte si deve usare l'equazione del viriale a tre termini:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 \qquad (5.20)$$

$$\boxed{Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}} \qquad (5.21)$$

Un confronto sull'accuratezza delle correlazioni ottenibili dalla (*5.20*) e dalla (*5.21*) rispettivamente mostra che la (*5.21*) fornisce un'adeguata rappresentazione dei dati a pressioni considerevolmente maggiori di quanto non consenta la (*5.20*). I dati volumetrici sperimentali sono quindi di solito correlati con la (*5.21*) e si ottengono così i valori dei coefficienti B e C, piuttosto che i valori di B' e C'.

Al fine di conciliare la convenienza di usare la (*5.18*) nei calcoli per le basse pressioni con la maggiore disponibilità dei valori di B rispetto a quelli di B', si può operare nella (*5.18*) la sosti-

tuzione (*5.10*), cioè $B' = B/RT$. Così la (*5.18*) diventa

$$\boxed{Z = 1 + \frac{BP}{RT}} \qquad (5.22)$$

e questa è la forma preferita dell'equazione del viriale nella regione delle basse pressioni.

Nel passare dalla (*5.18*) alla (*5.22*) è stata introdotta una approssimazione, poiché le relazioni (*5.10*) sono valide, a rigore, solo quando sono riferite alle serie *infinite* (*5.8*) e (*5.9*). Comunque questa approssimazione introduce errori che sono trascurabili per la maggior parte degli scopi pratici e la (*5.22*) trova perciò largo impiego.

Esempio 5.6. Confrontare le espressioni del volume molare ottenute ricavando V rispettivamente dalla (*5.19*) e dalla (*5.22*).

Poiché $Z = PV/RT$, la (*5.19*) contiene un termine quadratico. Ricavando V si ottiene

$$V = \frac{RT}{2P}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4BP}{RT}}\right) \qquad (5.23)$$

Prima del radicale è stato scelto il segno + perché, per $B = 0$, si deve ottenere il volume del gas perfetto $V = RT/P$. Risolvendo poi la (*5.22*) rispetto a V si ottiene

$$V = \frac{RT}{P} + B \qquad (5.24)$$

Si noti che, per valori sufficientemente piccoli dell'argomento BP/RT, le (*5.23*) e (*5.24*) diventano pressoché identiche, in quanto per piccoli valori di BP/RT si ha

$$\sqrt{1 + \frac{4BP}{RT}} \cong 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{4BP}{RT}\right)$$

Un esempio numerico dell'equivalenza ai fini pratici delle (*5.23*) e (*5.24*) alle basse pressioni può essere ricavato considerando il vapor d'acqua a 260(°C) e il valore del secondo coefficiente del viriale ottenuto nell'esempio 5.4. I risultati sono riportati nella tabella seguente e dimostrano che la differenza nei volumi calcolati è solo dello 0,1% anche alla pressione di 10(bar). I valori della pressione a cui cominciano ad apparire differenze significative nei volumi calcolati dipenderanno naturalmente in ogni caso dai valori di B e T.

	V(cm)³/(g mole)	
P(bar)	Equazione (*5.23*)	Equazione (*5.24*)
0,01	4 433 752	4 433 752
0,1	443 247	443 247
1,0	44 196,3	44 196,7
10,0	4 286,8	4 291,7

Esempio 5.7. Ricavare le espressioni dell'entalpia residua e dell'entropia residua per un gas che segue l'equazione di stato del viriale troncata (*5.22*).

Si usino i risultati dell'esempio 5.3:

$$\frac{\Delta H'}{RT} = T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \quad (T \text{ costante}) \qquad (5.6)$$

$$\frac{\Delta S'}{R} = T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} + \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ costante}) \qquad (5.7)$$

Sostituendo

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \qquad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{R}\left[\frac{1}{T}\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2}\right]$$

e svolgendo le integrazioni si ottiene

$$\frac{\Delta H'}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) \tag{5.25}$$

$$\frac{\Delta S'}{R} = \frac{P}{R}\frac{dB}{dT} \tag{5.26}$$

Si noti ancora una volta la forma adimensionale in cui sono espresse le (*5.25*) e (*5.26*).

5.4 EQUAZIONI DI STATO EMPIRICHE

In linea di principio, le equazioni del viriale, sia nella forma (*5.8*) che nella forma (*5.9*), possono essere usate per descrivere il comportamento isotermo di una fase gassosa con qualunque approssimazione voluta; d'altro canto la disponibilità di valori sperimentali per i coefficienti del viriale di ordine superiore al terzo è scarsa, in quanto sono necessari, per la loro determinazione, dati PVT molto precisi ed estesi su ampi campi delle variabili fisiche. Di conseguenza la (*5.21*), che di solito è valida solo fino alle densità inferiori alla densità critica, fornisce, a tutti gli effetti pratici, la migliore approssimazione ottenibile per mezzo delle equazioni del viriale. Purtroppo la descrizione simultanea dei due rami relativi alla fase liquida e alla fase vapore delle isoterme subcritiche non può essere compiuta per mezzo di un'equazione del viriale troncata e di un solo gruppo di coefficienti del viriale. Pertanto, per la correlazione e la previsione delle proprietà volumetriche dei fluidi alle alte densità e nella regione del liquido sono abitualmente impiegate equazioni di stato empiriche.

Sono stati proposti diversi esempi di equazioni di questo genere: si va da espressioni relativamente semplici che contengono solo poche costanti arbitrarie fino ad equazioni complesse con venti e più costanti adatte solo per i calcoli automatizzati. Qui non saranno considerate queste ultime equazioni complesse, ma si limiterà all'esame alla classe delle equazioni di stato empiriche più semplici e tuttavia realistiche, cioè a quelle equazioni che contengono due sole costanti. Il prototipo di tutte le equazioni di questa specie è *l'equazione di van der Waals*:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \tag{5.27}$$

Una moderna forma modificata dell'equazione di van der Waals è poi l'*equazione di stato di Redlich-Kwong*:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} \tag{5.28}$$

Sia nella (*5.27*) che nella (*5.28*) a e b sono costanti positive (diverse per le due equazioni) che variano da sostanza a sostanza. Per le miscele si usa la seguente regola di mescolamento empirica:

$$a = \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} y_i y_j a_{ij} \tag{5.29}$$

$$b = \sum_{i=1}^{m} y_i b_i \tag{5.30}$$

Si suppone di solito che i coefficienti incrociati della (*5.29*) seguano la regola di combinazione

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \tag{5.31}$$

Si ritiene che le equazioni (*5.29*), (*5.30*) e (*5.31*) siano valide per tutte le miscele e per un qualunque numero di componenti. Tuttavia a differenza delle (*5.14*) e (*5.15*), esse hanno scarso fondamento teorico e a volte conducono a stime delle proprietà delle miscele che sono ben poco in accordo con l'esperienza. Le equazioni in discussione corrispondono meglio alla realtà soprattutto quando sono usate per calcolare proprietà di miscele costituite da componenti di natura chimica simile.

Non è nota alcuna equazione di stato che, mantenendo fissi i valori delle sue costanti, sia in grado di descrivere il comportamento PVT di una sostanza in tutto il campo delle temperature

e delle pressioni che possono interessare nella pratica. Quindi, se a e b nella (*5.27*) o nella (*5.28*) sono considerati come coefficienti di correlazione, risulta evidente che il loro valore dipende dall'insieme dei dati impiegati per calcolarli. Il valore ottimale di a e b relativo ad un determinato intervallo di temperatura e di pressione può essere ricavato per mezzo di tecniche di regressione numerica che individuano la curva che meglio correla un insieme di punti sperimentali. In alternativa i valori di a e b possono essere determinati, come nell'esempio seguente, imponendo che l'equazione di stato soddisfi due condizioni prefissate ad arbitrio.

Esempio 5.8. Si vogliono determinare i valori di a e b per l'equazione di van der Waals che si hanno quando sono soddisfatte le due seguenti condizioni relative al punto critico (v. paragrafo 4.1):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,cr} = 0 \tag{5.32}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,cr} = 0 \tag{5.33}$$

Dapprima si risolve la (*5.27*) rispetto a P:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{5.34}$$

e da questa, in accordo con le (*5.32*) e (*5.33*), si ricava

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,cr} = \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,cr} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

dove T_c e V_c sono rispettivamente la temperatura critica e il volume critico. La soluzione delle due ultime equazioni nelle incognite a e b fornisce

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c \qquad b = \frac{V_c}{3} \tag{5.35}$$

Le relazioni (*5.35*) mettono in evidenza che i valori di a e b possono essere determinati per ogni fluido reale dai valori sperimentali di T_c e V_c. Si noti però che, dalla combinazione delle (*5.35*) con la (*5.34*) applicata al punto critico, di solito si ottiene un valore non corretto di P_c (o di Z_c):

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{V_c - V_c/3} - \frac{9/8RT_cV_c}{V_c^2} = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{V_c}$$

e anche

$$Z_c = 3/8 \tag{5.36}$$

Quindi, se a e b vengono determinati per mezzo delle (*5.32*) e (*5.33*), l'equazione di van der Waals indica un valore $Z_c = 0{,}375$ per tutti i fluidi. E' noto invece che Z_c varia da sostanza a sostanza e in effetti è di solito compreso fra 0,23 e 0,29, cioè è minore di circa il 30% di quello ricavato dall'equazione di van der Waals. Analogamente tutte le equazioni di stato a due costanti condurranno ad un unico valore di Z_c se le costanti vengono determinate per mezzo delle (*5.32*) e (*5.33*); il valore di Z_c così determinato sarà però diverso per ogni diversa equazione di stato.

Esempio 5.9. Calcolare e riportare su un grafico pressione-volume alcune isoterme di van der Waals. E' conveniente far uso di coordinate *ridotte* (o *generalizzate*). Esse sono indicate coi simboli T_r, P_r e V_r e sono variabili adimensionali normalizzate nei confronti rispettivamente di T_c, P_c e V_c:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad P_r = \frac{P}{P_c} \qquad V_r = \frac{V}{V_c}$$

Le equazioni di stato empiriche, quando sono scritte in termini di coordinate ridotte, di solito assumono una forma particolarmente semplice. Così, quando vengono combinate le (*5.34*), (*5.35*) e (*5.36*), si ottiene

$$P = \frac{RT}{V - \frac{V_c}{3}} - \frac{9/8RT_cV_c}{V^2}$$

e successivamente

$$\frac{P}{P_c} = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{P_cV_c}\left[\frac{8(T/T_c)}{3(V/V_c)-1} - \frac{3}{(V/V_c)^2}\right]$$

ovvero

$$P_r \;=\; \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \qquad (5.37)$$

L'equazione di van der Waals nella forma (*5.37*) è ora applicabile a *tutti* i fluidi, poiché ambedue le costanti arbitrarie sono state conglobate nelle variabili adimensionali. La fig. 5-5 è un grafico P_rV_r della (*5.37*), valutata rispettivamente per $T_r = 0{,}9$; 1,0; 1,1 e 1,2.

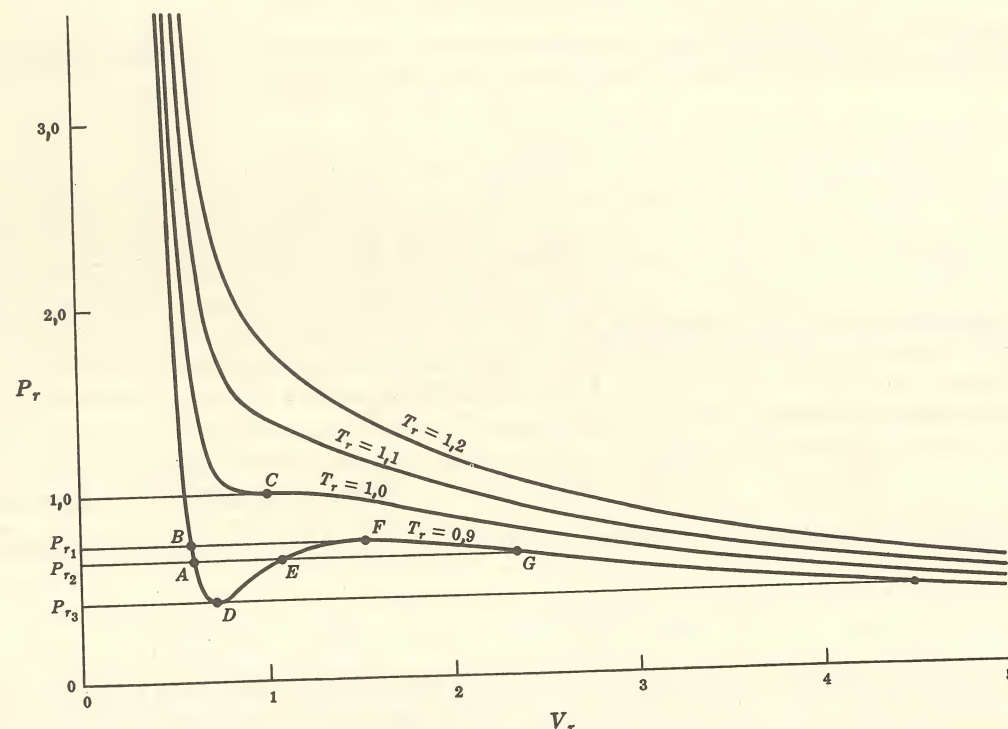



Fig. 5-5

Sarà utile mettere in relazione le caratteristiche algebriche della (*5.37*), evidenziate nella fig. 5-5, col comportamento PVT reale. Poiché la (*5.37*) è di terzo ordine nella variabile V_r, vi potranno essere una sola oppure tre radici reali che soddisfano l'equazione per ogni P_r e per T_r fissata. Quando l'equazione ammette una sola radice reale, questa può corrispondere sia ad uno stato aeriforme (gas o vapore; ad esempio tutti i punti delle isoterme a $T_r = 1{,}1$ e a $T_r = 1{,}2$) sia ad uno stato liquido (ad esempio tutti i punti al di sopra di B dell'isoterma a $T_r = 0{,}9$). Quando invece le radici sono tre, si possono avere tre casi diversi.

Se tutte e tre le radici sono diverse, come succede sull'isoterma a $T_r = 0{,}9$ alla pressione P_{r_2}, la più piccola delle radici (punto A) rappresenta un volume di liquido, mentre la maggiore rappresenta un volume di vapore (punto G). La radice intermedia (punto E) non ha alcun significato fisico, come apparirà chiaro procedendo nella discussione. Dunque lo stato liquido in A e lo stato vapore in G esistono alla stessa T_r (stessa T) e alla stessa P_r (stessa P) e sono quindi presumibilmente gli stati che corrispondono all'equilibrio liquido-vapore per $T_r = 0{,}9$. Dalla fig. 5-5 si vede tuttavia che, sull'isoterma a $T_r = 0{,}9$, vi è tutto un campo di valori di P_r (da P_{r_3} a P_{r_1}) a cui corrispondono contemporaneamente uno stato di tipo liquido e uno stato di tipo vapore. D'altra parte la regola delle fasi, applicata ad un sistema costituito da vapore e liquido in equilibrio, impone che una data T_r vi sia un solo valore di equilibrio di P_r, che può essere indicato con P_r^{sat}. Questa contraddizione apparente viene risolta per mezzo della *regola di Maxwell* sull'eguaglianza delle aree (problema 5.16), la quale stabilisce che P_r^{sat} è la pressione alla quale la linea orizzontale AEG individua aree uguali $ADEA$ e $EFGE$ al di sopra e al di sotto della isobara. Nella fig. 5-5 la linea che soddisfa questa condizione è quella relativa alla P_{r_2}. Quindi i punti A e G corrispondono rispettivamente al liquido saturo e al vapor saturo, i quali esistono alla $P_r^{sat} = P_{r_2} \cong 0{,}65$. Le porzioni della isoterma $T_r = 0{,}9$ che stanno al di sopra di A e alla destra di G rappresentano rispettivamente il liquido sottoraffreddato e il vapore surriscaldato.

Se due delle radici sono uguali, come a P_{r_1} e a P_{r_3}, allora in corrispondenza della radice doppia l'isoterma presenta un massimo o un minimo. Fra questi due punti estremi, cioè fra i punti D ed F, $(\partial P_r/\partial V_r)_{T_r}$ è positiva.

Per contro è noto che questa derivata parziale deve essere negativa per tutte le sostanze reali, e quindi si deve concludere che la porzione di isoterma compresa fra D ed F non ha significato fisico. Per questa ragione la radice intermedia relativa al punto E è stata subito trascurata. Fra A e D e fra F e G, $(\partial P_r/\partial V_r)_{T_r}$ è negativa come richiesto, ma i valori di P_r non sono uguali alla pressione di equilibrio P_r^{sat}. Tali porzioni dell'isoterma rappresentano rispettivamente fasi liquide e vapore *metastabili* e corrispondono al liquido surriscaldato e al vapore sottoraffreddato, cioè a stati fisici di non equilibrio che possono essere realizzati in laboratorio sotto condizioni rigorosamente controllate.

Nel caso di tre radici reali, la (*5.37*) deve presentare un punto di flesso orizzontale. Questo è un punto del tutto particolare che si incontra solo sull'isoterma critica $T_r = 1$ e alla pressione critica $P_r = 1$. Esso è il punto critico dell'equilibrio liquido-vapore ed è stato indicato con C nella fig. 5-5.

5.5 PRINCIPIO DEGLI STATI CORRISPONDENTI

Sebbene il comportamento PVT di fluidi diversi sia qualitativamente simile, tuttavia, quando si confrontano fra di loro le stesse proprietà termodinamiche di due fluidi diversi alla stessa T e alla stessa P, si possono riscontrare notevoli differenze quantitative. Per facilitare la correlazione e la previsione delle proprietà termodinamiche è consigliabile dunque ridurre i dati disponibili per le diverse sostanze ad una base comune. L'impostazione classica della questione trova la sua giustificazione nell'esempio 5.9, dove si è visto che l'equazione di van der Waals può essere ridotta ad una forma in cui compaiono solo numeri puri e le variabili adimensionali P_r, V_r e T_r. L'equazione, nella forma finale (*5.37*) asserisce che tutte le sostanze, confrontate alla stessa T_r e alla stessa P_r, devono avere lo stesso V_r. In ciò consiste il *teorema degli stati corrispondenti.* E' stato bensì osservato che solo poche sostanze seguono con esattezza questo principio, ma alcune semplici estensioni del concetto di stati corrispondenti hanno permesso di sviluppare varie correlazioni che unificano, con approssimazione accettabile, il comportamento volumetrico di un gran numero di fluidi.

Il fattore acentrico.

Le correlazioni più recenti discendono dall'ipotesi che tutti i fluidi definiti da uno stesso valore di un opportuno parametro adimensionale caratteristico devono avere lo stesso V_r, se sono confrontati a parità di T_r e P_r; si hanno in tal modo le cosiddette correlazioni *a tre parametri.* Il parametro fisico adimensionale su cui quasi automaticamente cade la scelta è Z_c (v. problema 5.18) e infatti nella letteratura specializzata sono apparse alcune correlazioni che impiegano Z_c come terzo parametro. Tuttavia per la determinazione di Z_c è necessario conoscere V_c e la misura sperimentale di quest'ultimo è tutt'altro che facile. Un parametro fisico il cui valore si può determinare con maggior precisione è invece il *fattore acentrico* ω.

Nel paragrafo 5.2 si è detto che le interazioni fra i campi di forza molecolari si manifestano, sul piano macroscopico, nel comportamento PVT. Il tipo più semplice di campo di forza relativo ad una molecola è quello sferico, e c'è da aspettarsi che il comportamento dei fluidi costituiti da molecole con campo di forza sferico sia conforme ad un qualche schema semplice rispetto a cui si possa confrontare il comportamento delle sostanze più complesse. Invero si è potuto osservare che questi *fluidi semplici*, di cui sono un esempio i gas nobili più pesanti argon, kripton e xenon, seguono con ottima approssimazione il teorema degli stati corrispondenti. La base per la definizione del fattore acentrico è l'osservazione sperimentale che, per Ar, Kr e Xe,

$$P_r^{sat} \;\cong\; 0{,}1 \quad a \quad T_r \;=\; 0{,}7$$

Si è anche osservato che $P_r^{sat} < 0{,}1$ a $T_r = 0{,}7$ per la maggior parte degli altri fluidi e che P_r^{sat} a $T_r = 0{,}7$ generalmente decresce al crescere dell'asimmetria del campo di forze molecolari. Di conseguenza ω è definito come

$$\omega \;=\; \log_{10}(P_r^{sat})_{\substack{\text{fluido semplice}\\ a\ T_r = 0{,}7}} \;-\; \log_{10}(P_r^{sat})_{T_r = 0{,}7}$$

Poiché P_r^{sat}, per i fluidi semplici, assume in media il valore 0,1 a $T_r = 0{,}7$, la definizione si riduce a

$$\omega \;=\; -1 \;-\; \log_{10}(P_r^{sat})_{T_r = 0{,}7} \qquad (5.38)$$

Quindi ω può essere determinato dai valori di T_c e P_c e da un'unica misura di tensione di vapore fatta a $T_r = 0{,}7$. Nell'Appendice 3 è riportato un elenco di valori del fattore acentrico per alcuni fluidi comuni, e sono riportati parallelamente anche i valori di T_c, P_c, V_c e Z_c.

La correlazione di Pitzer.

K. S. Pitzer e collaboratori* hanno sviluppato una estesa correlazione degli stati corrispondenti per i gas ed i liquidi, che impiega i tre parametri ω, T_r e P_r. Essi designano le sostanze che obbediscono alla correlazione col nome di *fluidi normali* e propongono dei criteri per decidere se un fluido è normale o no. Si è trovato che le sostanze molto polari, quali l'ammoniaca, l'acqua, gli alcooli, non possono essere considerate normali; altri ricercatori hanno allora proposto l'uso di un ulteriore parametro fisico adimensionale atto a caratterizzare queste sostanze e a permettere la loro inclusione nell'ambito di una teoria degli stati corrispondenti *a quattro parametri*.

In questa esposizione verrà considerata solo quella parte della correlazione di Pitzer che viene impiegata per calcolare le proprietà delle fasi gassose e delle fasi vapore a bassa pressione. Nell'esempio 5.7 si è mostrato che, quando la (*5.22*) è valida, è sufficiente conoscere B in funzione della temperatura per eseguire il calcolo di $\Delta H'$ e $\Delta S'$. La correlazione proposta da Pitzer per B ha la forma

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \tag{5.39}$$

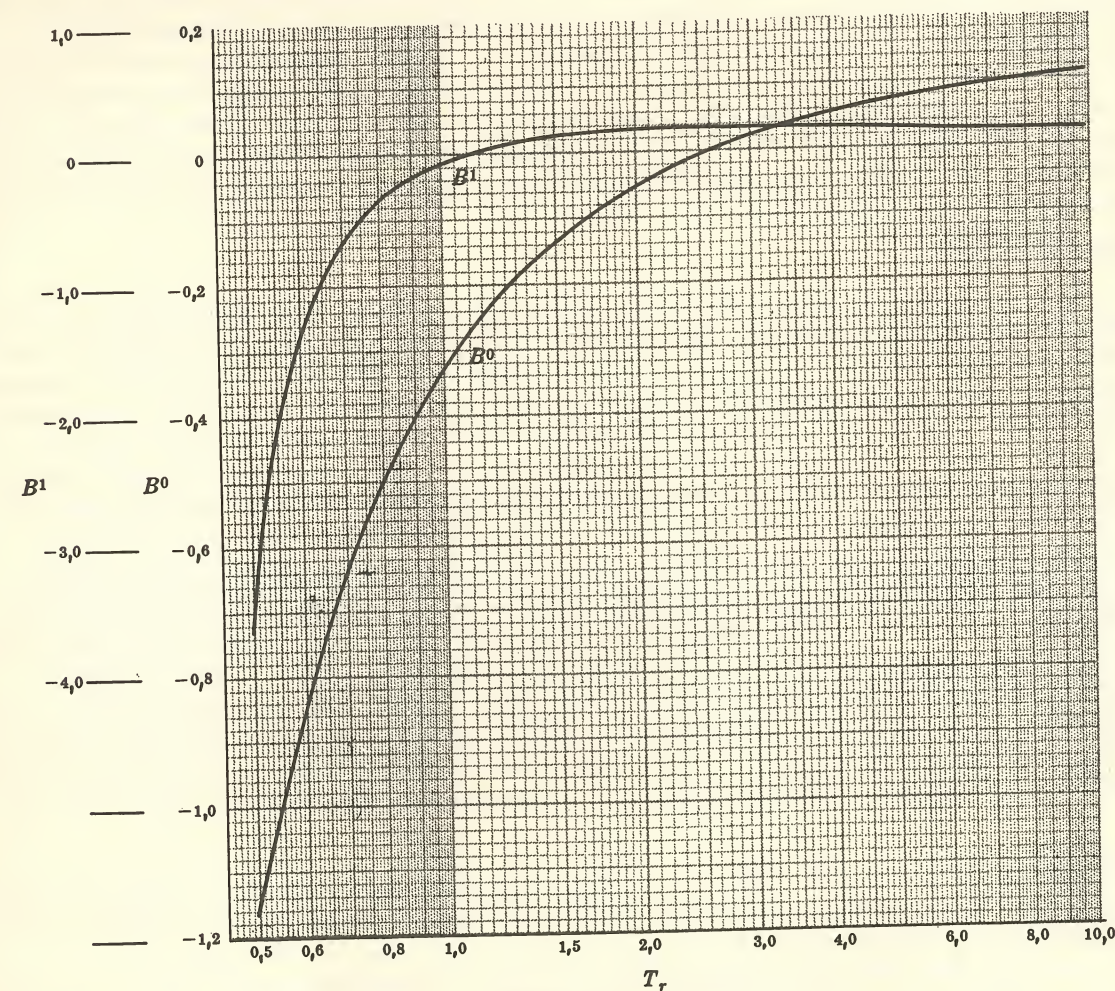



Fig. 5-6

* G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer e L. Brewer, *Thermodynamics*, Appendice 1, McGraw-Hill, New York, 1961.

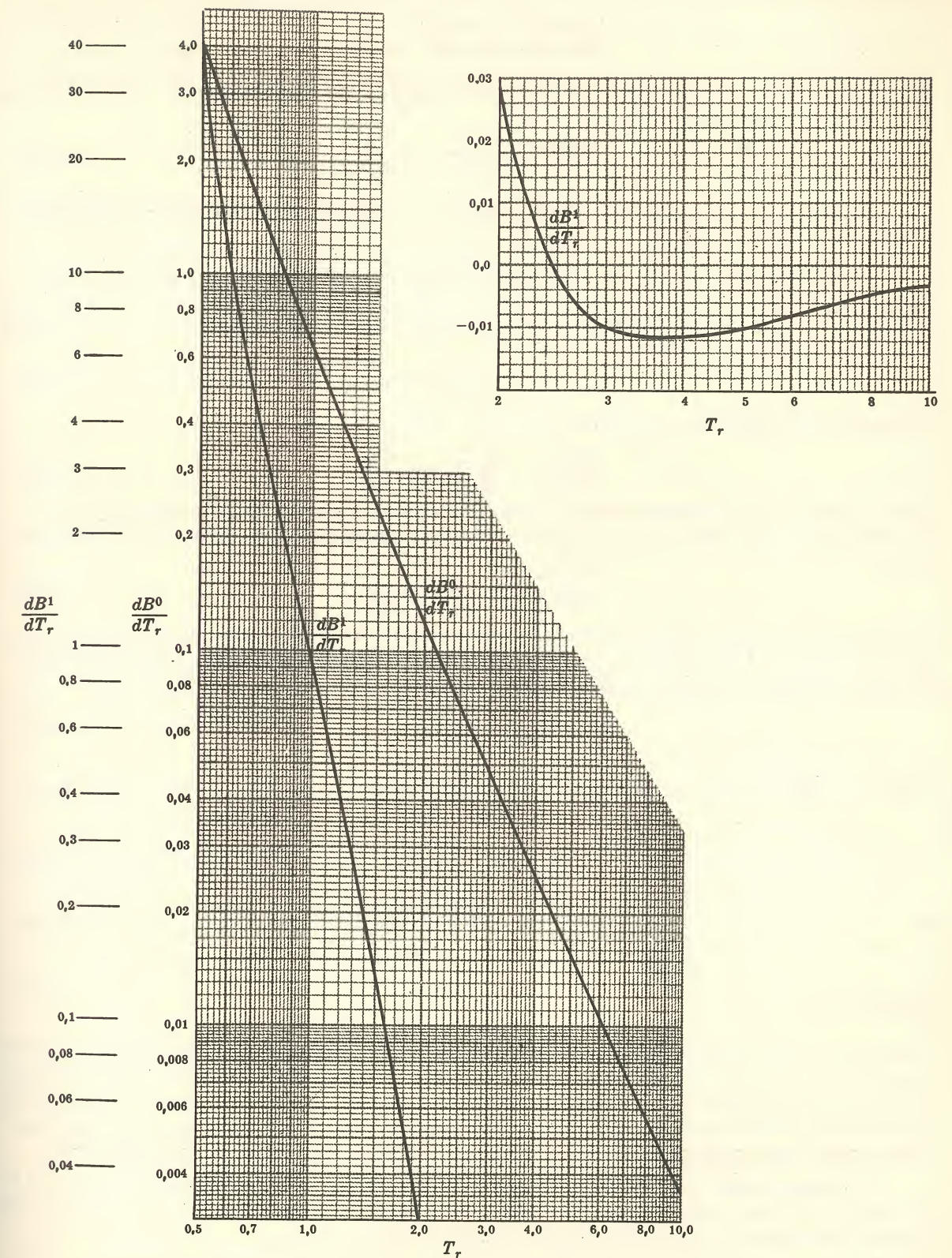



Fig. 5-7

dove B^0 e B^1 sono funzioni della sola T_r. Differenziando la (*5.39*) rispetto a T si ha

$$\frac{P_c}{RT_c}\frac{dB}{dT} = \frac{dB^0}{dT} + \omega\frac{dB^1}{dT}$$

Poiché $T = T_cT_r$ e quindi $dT = T_c dT_r$, sostituendo dT nel secondo membro dell'equazione precedente, questa si trasforma nella

$$\frac{P_c}{R}\frac{dB}{dT} = \frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r} \qquad (5.40)$$

Le quattro funzioni adimensionali B^0, B^1, dB^0/dT_r, e dB^1/dT_r sono riportate nei grafici delle figg. 5-6 e 5-7 al variare di T_r.

La correlazione in esame è stata in origine sviluppata solo in relazione a gas puri. Essa è stata in un secondo tempo estesa da Prausnitz* alle miscele di gas per mezzo delle seguenti considerazioni. L'equazione (*5.14*) esprime la dipendenza esatta del secondo coefficiente del viriale dalla composizione di una miscela:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \qquad (5.14)$$

Differenziando rispetto a T si ottiene

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT} \qquad (5.41)$$

Evidentemente è ora necessario disporre di una correlazione per B_{ij}, specie nel caso di $i \neq j$. Prausnitz ha proposto che sia ancora usata la correlazione di Pitzer e ha scritto la (*5.39*) nella forma

$$\frac{P_{c_{ij}}B_{ij}}{RT_{c_{ij}}} = B^0 + \omega_{ij}B^1 \qquad (5.42)$$

Un'equazione analoga può essere poi scritta per estendere la (*5.40*). Tutto ciò che occorre ancora a questo punto è un insieme di regole per determinare gli pseudo parametri $T_{c_{ij}}$, $P_{c_{ij}}$, e ω_{ij}. Le regole vengono stabilite nel modo seguente. Per $T_{c_{ij}}$:

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i}T_{c_j})^{1/2} \qquad (5.43)$$

Per $P_{c_{ij}}$ si scrive

$$P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}}RT_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \qquad (5.44)$$

dove

$$Z_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2} \qquad (5.45)$$

e

$$V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}}{2}\right)^3 \qquad (5.46)$$

Finalmente,

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \qquad (5.47)$$

Quando $i = j$, tutte queste equazioni riconducono al valore appropriato per il componente puro. Inoltre, per $i = j$, la (*5.42*) diventa identica alla (*5.39*). L'estensione ora esposta della correlazione di Pitzer alle miscele è essenzialmente empirica e ci si può aspettare, in generale, che essa fornisca solo una stima dei coefficienti incrociati di secondo ordine dell'equazione del viriale. La stima risulta più accurata per miscele di molecole di dimensioni e proprietà chimiche simili.

In generale inoltre la correlazione descritta è utile solo in relazione a quei campi di T_r e P_r per cui è sufficiente un'equazione del viriale a due termini. L'applicazione della correlazione dovrebbe quindi essere limitata alle situazioni in cui $V_r \geqq 2$.

* J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1969.

Esempio 5.10. Trovare le espressioni di Z, dell'entalpia residua adimensionale $\Delta H'/RT$ e dell'entropia residua adimensionale $\Delta S'/R$, in termini di T_r, P_r e della correlazione di Pitzer per B.

La combinazione delle (*5.22*) e delle (*5.39*) dà successivamente:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{P}{RT}\frac{RT_c}{P_c}(B^0 + \omega B^1)$$

ovvero

$$Z = 1 + \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1) \qquad (5.48)$$

Dalle (*5.25*), (*5.39*) e (*5.40*) si ha

$$\frac{\Delta H'}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) = \frac{P}{R}\left(\frac{R}{P_c}\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{R}{P_c}\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{1}{T}\frac{RT_c}{P_c}B^0 - \frac{\omega}{T}\frac{RT_c}{P_c}B^1\right)$$

ovvero

$$\frac{\Delta H'}{RT} = P_r\left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right] \qquad (5.49)$$

E analogamente dalle (*5.26*) e (*5.40*)

$$\frac{\Delta S'}{R} = \frac{P}{R}\frac{dB}{dT} = \frac{P}{R}\frac{R}{P_c}\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right)$$

ovvero

$$\frac{\Delta S'}{R} = P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \qquad (5.50)$$

PROBLEMI RISOLTI

FATTORE DI COMPRESSIBILITA' (paragrafo 5.1)

5.1. Mostrare che il calore latente di vaporizzazione H_{fg} di un fluido puro dipende da P^{sat} attraverso la relazione

$$H_{fg} = -R(Z_g^{sat} - Z_f^{sat})\frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)}$$

dove Z_g^{sat} e Z_f^{sat} sono i fattori di compressibilità della fase vapore e della fase liquida rispettivamente.

Si parta dell'equazione di Clapeyron (*4.3b*):

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{H_{fg}}{TV_{fg}} \qquad (4.3b)$$

Ma

$$V_{fg} = V_g - V_f = \frac{Z_g^{sat}RT}{P^{sat}} - \frac{Z_f^{sat}RT}{P^{sat}}$$

ovvero

$$V_{fg} = \frac{RT}{P^{sat}}(Z_g^{sat} - Z_f^{sat}) \qquad (1)$$

Inoltre si consideri l'identità

$$\frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T)} = -\frac{T^2}{P^{sat}}\frac{dP^{sat}}{dT} \qquad (2)$$

Combinando la (*4.3b*) con la (*1*) e la (*2*) e riordinando si ottiene la relazione voluta. Si noti la somiglianza fra questo risultato esatto e l'equazione approssimata di Clausius-Clapeyron (*4.4*).

5.2. Trovare le espressioni di $(\partial P/\partial V)_T$, $(\partial P/\partial T)_V$, e $(\partial V/\partial T)_P$ in termini di T, V e Z e delle derivate parziali di Z.

Dividendo la (*5.2*) per dV ed imponendo la restrizione di temperatura costante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = \frac{Z}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{Z}{V} = \frac{V}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{Z}{V}$$

ovvero
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T - \frac{ZRT}{V^2} \qquad (1)$$

Analogamente
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{Z}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{Z}{T} = \frac{V}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{Z}{T}$$

ovvero
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V + \frac{RZ}{V} \qquad (2)$$

L'espressione per l'ultima derivata discende dalle (*1*), (*2*) e dalla relazione [v. (*3.13*)]

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Si ha dunque
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\dfrac{Z}{T} + \left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}{\dfrac{Z}{V} - \left(\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right)_T} \qquad (3)$$

5.3. Considerando Z come funzione di T e di V, ricavare le equazioni che esprimono $\Delta H'/RT$ e $\Delta S'/R$ in termini di T, V, Z e delle derivate di Z.

A T costante le variazioni di $\Delta H'$ possono essere valutate considerando solo le variazioni di V. Così una integrazione dallo stato di gas perfetto a pressione zero (dove $\Delta H' = 0$ e $V = \infty$) ad un qualunque stato reale purché alla stessa temperatura, fornisce

$$\Delta H' = \int_\infty^V \left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial V}\right)_T dV \qquad (T \text{ costante}) \qquad (1)$$

Ma
$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad (2)$$

e, dal paragrafo 4.8,
$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \qquad (3)$$

Combinando le (*2*) e (*3*) e ricordando la (*3.13*),
$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial V}\right)_T = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad (4)$$

Le espressioni di $(\partial P/\partial V)_T$ e $(\partial P/\partial T)_V$ sono date dalle equazioni (*1*) e (*2*) del problema 5.2. Sostituendo nella (*4*) si ottiene

$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT^2}{V}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V - RT\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T \qquad (5)$$

e finalmente l'espressione cercata per $\Delta H'/RT$ discende dalla sostituzione della (*5*) nella (*1*):

$$\frac{\Delta H'}{RT} = -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - \int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T dV \qquad (T \text{ costante})$$

ovvero
$$\frac{\Delta H'}{RT} = -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - (Z-1) \qquad (T \text{ costante}) \qquad (6)$$

Operando in maniera del tutto simile si trova anche l'espressione di $\Delta S'/R$:

$$\frac{\Delta S'}{R} = -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - \int_\infty^V \frac{(Z-1)}{V} dV - \ln Z \qquad (T \text{ costante}) \qquad (7)$$

Le equazioni (*6*) e (*7*) costituiscono semplicemente un'alternativa alle (*5.6*) e (*5.7*), ma risultano di uso più conveniente con quelle equazioni di stato da cui non si può ricavare facilmente Z in termini di P e T.

5.4. Derivare le espressioni del coefficiente di Joule-Thompson (v. problema 3.4) in termini di (*a*) T, P, C_P, Z e delle derivate di Z; e (*b*) di T, V, C_P, Z e delle derivate di Z.

Dal problema 3.4,
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \qquad (1)$$

(*a*) Dall'esempio 5.2,
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RZ}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \qquad (5.3)$$

Combinando la (*1*) con la (*5.3*), si ottiene
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left[V - \frac{ZRT}{P} - \frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right]$$

ovvero
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{RT^2}{C_P P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \qquad (2)$$

(*b*) Dal problema 5.2,
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\dfrac{Z}{T} + \left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}{\dfrac{Z}{V} - \left(\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right)_T} \qquad (3)$$

Combinando la (*1*) con la (*3*) si ottiene ora
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}\left[\frac{V\left(\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right)_T + T\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}{Z - V\left(\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right)_T}\right] \qquad (4)$$

La *curva di inversione* di un fluido separa la regione in cui $(\partial T/\partial P)_H$ è positivo da quella in cui è negativo. L'equazione che definisce tale curva, $(\partial T/\partial P)_H = 0$, può essere espressa in forma particolarmente semplice se si usa la (*2*). Pertanto l'equazione

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad (5)$$

costituisce in pratica una definizione che permette di determinare la curva di inversione da grafici o tabelle di dati sul fattore di compressibilità. D'altra parte molte *equazioni di stato* sono date nella forma $Z = Z(V, T)$, e quindi l'uso della (*5*) non risulta conveniente. In questi casi la (*4*) supplisce con un'utile definizione alternativa della curva di inversione quale luogo dei punti per i quali

$$V\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = 0 \qquad (6)$$

EQUAZIONI DEL VIRIALE (paragrafi 5.2 e 5.3)

5.5. Interpretare i coefficienti del viriale di una miscela a composizione costante come derivate del fattore di compressibilità Z. Mostrare che, per una miscela cosiffatta, essi sono funzioni della sola temperatura.

Secondo la definizione data nel testo, le equazioni del viriale sono espansioni in serie della funzione Z nell'intorno $P = 0$ o di $1/V = 0$. In queste equazioni Z è funzione di T ma anche di P o di V. La formula di Taylor per lo sviluppo di $f(x, y)$ in serie di potenze di x nell'intorno di $x = x_0$ si scrive

$$f(x,y) = f(x_0,y) + \frac{1}{1!}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,\,x=x_0}(x-x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{y,\,x=x_0}(x-x_0)^2 + \cdots$$

Se si pone $f \equiv Z$, $y \equiv T$, $x \equiv P$ o $1/V$, $x_0 = 0$, e si nota che $Z(0,T) = 1$, dal confronto dell'equazione precedente con la (*5.8*) e la (*5.9*) si ottiene

$$B' = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,\,P=0} \qquad B = \left[\frac{\partial Z}{\partial(1/V)}\right]_{T,\,1/V=0}$$

$$C' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial P^2}\right)_{T,\,P=0} \qquad C = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 Z}{\partial(1/V)^2}\right]_{T,\,1/V=0} \qquad (1)$$

ecc. ecc.

Così B e B' sono le pendenze limite delle isoterme per un diagramma di Z in funzione di $1/V$ o rispettivamente in funzione di P, C e C' sono proporzionali ai valori limite delle derivate seconde sugli stessi diagrammi, e così via.

Il fatto che i coefficienti del viriale siano funzioni della sola temperatura discende dalle equazioni (*1*) stesse, in quanto tali coefficienti possono essere interpretati, secondo le (*1*), come derivate di Z valutate ad una *particolare* pressione o densità. Quindi essi sono indipendenti dalla pressione e dalla densità attuali del *sistema*.

5.6. Ricavare le equazioni (*5.10*).

Si risolva la (*5.9*) rispetto a P:

$$P = RT\left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \frac{D}{V^4} + \cdots\right) \qquad (1)$$

e si sostituisca la (*1*) nella (*5.8*):

$$Z = 1 + B'RT\left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \frac{D}{V^4} + \cdots\right) + C'(RT)^2\left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \frac{D}{V^4} + \cdots\right)^2$$
$$+ D'(RT)^3\left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \frac{D}{V^4} + \cdots\right)^3 + \cdots$$

Si ha così $$Z = 1 + \frac{B'RT}{V} + \frac{BB'RT + C'(RT)^2}{V^2} + \frac{CB'RT + 2BC'(RT)^2 + D'(RT)^3}{V^3} + \cdots \qquad (2)$$

Un confronto termine a termine della (*2*) con la (*5.9*) conduce al risultato cercato. Si noti che la (*5.10*) è rigorosamente valida solo se sono confrontate due serie *infinite*.

5.7. Ricavare un'espressione per il volume residuo $\Delta V'$ in funzione di T, P e dei coefficienti dell'equazione del viriale in termini di volume (*5.9*).

Combinando le (*4.16*), (*5.8*) e (*5.10*) si ha successivamente

$$\Delta V' = V' - V = -\frac{RT}{P}(Z-1)$$
$$= -RT\left[\frac{B}{RT} + \frac{C-B^2}{(RT)^2}P + \cdots\right]$$

ovvero $$\Delta V' = -\left(B + \frac{C-B^2}{RT}P + \cdots\right) \qquad (1)$$

In accordo con la discussione del problema 4.14, la (*1*) mostra che al limite, quando $P \to 0$, $\Delta V'$ rimane finito e in generale diverso da zero, cioè $\lim_{P\to 0} \Delta V' = -B$. E' inoltre evidente che questo valore limite di $\Delta V'$ è una funzione della temperatura.

5.8. Ricavare un'espressione del coefficiente di Joule-Thompson dall'equazione del viriale (*5.9*).

Dal problema 5.4 si ha

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}\left[\frac{V\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V}{Z - V\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T}\right] \qquad (1)$$

Dalla (*5.9*) $$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = -\frac{B}{V^2} - \frac{2C}{V^3} - \frac{3D}{V^4} - \cdots \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V}\frac{dB}{dT} + \frac{1}{V^2}\frac{dC}{dT} + \frac{1}{V^3}\frac{dD}{dT} + \cdots \qquad (3)$$

Combinando le (*1*), (*2*), (*3*) e riordinando si giunge al risultato voluto:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[\frac{\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) + \left(T\frac{dC}{dT} - 2C\right)\frac{1}{V} + \cdots}{1 + \frac{2B}{V} + \frac{3C}{V^2} + \cdots}\right] \qquad (4)$$

Il coefficiente di Joule-Thompson di un gas perfetto è identicamente nullo (problema 3.26). D'altra parte si vede dalla (*4*) che, per un gas reale nelle condizioni limite $P \to 0$ $(1/V \to 0)$, si ha

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T}{C_P'}\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) \qquad (5)$$

dove C_P' è il calore specifico a pressione costante del gas perfetto. Quindi il coefficiente di Joule-Thompson di un gas reale a pressione evanescente è in generale diverso da zero ed è inoltre funzione della temperatura.

5.9. Il secondo coefficiente del viriale per una miscela binaria equimolecolare di metano e n-esano è $-517(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ a $50(°\text{C})$. Qual è il valore di B alla stessa temperatura per una miscela contenente il 25% in moli di metano e il 75% in moli di n-esano? A $50(°\text{C})$ si ha $B = -33(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ per il metano e $-1512(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ per il n-esano.

Si identifichi il metano come componente 1 e il n-esano come componente 2. B_{11} e B_{22} sono dati, mentre B_{12} deve essere determinato dal valore di B dato per la miscela. Per una miscela binaria

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2 B_{22} \qquad (5.17)$$

da cui si ricava

$$B_{12} = \frac{B - y_1^2B_{11} - y_2^2B_{22}}{2y_1y_2} = \frac{-517 - (0{,}5)^2(-33) - (0{,}5)^2(-1512)}{(2)(0{,}5)(0{,}5)}$$
$$= -262(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Il valore di B per la miscela al 25%/75% può ora essere calcolato dalla (*5.17*):

$$B = (0{,}25)^2(-33) + (2)(0{,}25)(0{,}75)(-262) + (0{,}75)^2(-1512) = -951(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

5.10. La regola di mescolamento (*5.14*) per il calcolo di B è quadratica nelle frazioni molari. Riscrivere tale espressione in modo da far apparire la somma di due termini, uno lineare nelle frazioni molari e l'altro quadratico, in modo che la parte lineare si riduca a B_{ii} per $y_i = 1$ e per qualunque i.

L'unica espressione lineare che soddisfi le condizioni stabilite è $\sum_{i=1}^{m} y_iB_{ii}$. Pertanto la (*5.14*) viene scritta nella forma

$$B = \sum_i y_iB_{ii} + \sum_i\sum_j y_iy_jB_{ij} - \sum_i y_iB_{ii} \qquad (1)$$

dove le notazioni di somma sono state abbreviate. Si tratta ora di esprimere in forma quadratica l'ultimo termine della (*1*). In primo luogo si noti che

$$\sum_i y_iB_{ii} \equiv \frac{1}{2}\sum_i y_iB_{ii} + \frac{1}{2}\sum_j y_jB_{jj} \qquad (2)$$

Le due sommatorie nel secondo membro della (*2*) rimangono inalterate se vengono moltiplicate per $\sum_j y_j$ e $\sum_i y_i$ rispettivamente, in quanto la somma delle frazioni molari è unitaria. Si ha quindi

$$\frac{1}{2}\sum_i y_i B_{ii} \;=\; \frac{1}{2}\left(\sum_j y_j\right)\sum_i y_i B_{ii} \;=\; \frac{1}{2}\sum_i\sum_j y_i y_j B_{ii} \tag{3}$$

$$\frac{1}{2}\sum_j y_j B_{jj} \;=\; \frac{1}{2}\left(\sum_i y_i\right)\sum_j y_j B_{jj} \;=\; \frac{1}{2}\sum_i\sum_j y_i y_j B_{jj} \tag{4}$$

La combinazione delle (*1*), (*2*), (*3*) e (*4*) conduce al risultato richiesto:

$$B \;=\; \sum_i y_i B_{ii} + \frac{1}{2}\sum_i\sum_j y_i y_j \delta_{ij} \tag{5}$$

dove

$$\delta_{ij} \;=\; 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \tag{6}$$

Si noti che quando $i \equiv j$, la (*6*) si riduce a $\delta_{ij} = 0$. Inoltre $\delta_{ji} = \delta_{ij}$ poiché $B_{ji} = B_{ij}$. Per un sistema binario si ha quindi

$$B \;=\; y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \qquad \text{dove} \qquad \delta_{12} \;=\; 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Se $\delta_{ij} = 0$ per qualunque coppia di indici *i* e *j*, si ricava allora dalla (*6*)

$$B_{ij} \;=\; \tfrac{1}{2}(B_{ii} + B_{jj}) \tag{7}$$

e la (*5*) assume la forma lineare semplice $B = \sum_i y_i B_{ii}$. Si vedrà nel problema 7.3 che la (*7*) è una delle proprietà caratteristiche di quelle miscele gassose che si comportano come *soluzioni ideali*. Di solito, comunque, risulta $\delta_{ij} \neq 0$.

5.11. Dieci grammi di vapor d'acqua a 260(°C) si espandono in maniera reversibile e a temperatura costante in un cilindro con pistone dal volume iniziale di 2(litri) al volume finale di 20(litri). Quanto lavoro viene fatto dal vapore?

Si usi la (*5.21*) ed i valori di *B* e *C* determinati per il vapor d'acqua a 260(°C) nell'esempio 5.4. Il lavoro reversibile viene calcolato per mezzo dell'integrale

$$W_{rev} \;=\; \int_{V_1^t}^{V_2^t} P\,dV^t$$

ovvero

$$W_{rev} \;=\; n\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \tag{1}$$

dove V^t è il volume totale del sistema, *V* il volume molare del vapore e *n* è il numero totale di moli di vapore. Dalla (*5.21*),

$$P \;=\; RT\left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}\right) \tag{2}$$

Combinando le (*1*) e (*2*) e integrando da V_1 a V_2, si ottiene

$$W_{rev} \;=\; nRT\left[\ln\frac{V_2}{V_1} + \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2}\left(B + \frac{C}{2}\,\frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}\right)\right] \tag{3}$$

Dai dati del problema si ricava

$$n \;=\; 10(\text{g}) \times \frac{1}{18{,}02}\,\frac{(\text{g mole})}{(\text{g})} \;=\; 0{,}5549(\text{g mole})$$

$$V_1 \;=\; \frac{2(\text{l}) \times 1000(\text{cm})^3/(\text{l})}{0{,}5549(\text{g mole})} \;=\; 3604\,\frac{(\text{cm})^3}{(\text{g mole})}$$

$$V_2 \;=\; \frac{20 \times 1000}{0{,}5549} \;=\; 36\,040\,\frac{(\text{cm})^3}{(\text{g mole})}$$

e dall'esempio 5.4

$$B \;=\; -142{,}2(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \qquad\qquad C \;=\; -7140(\text{cm})^6/(\text{g mole})^2$$

La sostituzione di questi valori numerici nella (*3*), con $R = 8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$ e $T = 533{,}15(\text{K})$, conduce al risultato $W_{rev} = 5575(\text{J})$.

Si può saggiare la validità della (*2*) in relazione alla presente applicazione calcolando la pressione iniziale e quella finale. Si ha così dalla (*2*)

$$P_1 \;=\; 11{,}65(\text{atm}) \;=\; 11{,}80(\text{bar}) \qquad\qquad P_2 \;=\; 1{,}209(\text{atm}) \;=\; 1{,}225(\text{bar})$$

Confrontando questi valori di pressione con quelli riportati nella tabella dell'esempio 5.4, si vede che l'equazione del viriale a tre termini è del tutto adeguata nell'intervallo di pressione considerato.

5.12. Ricavare le espressioni di $\Delta H'/RT$ e $\Delta S'/R$ per un gas descritto dall'equazione del viriale troncata (*5.21*).

Si usano qui i risultati del problema 5.3. Dalla (*5.21*) si ricava

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{dB}{dT}\right) + \frac{1}{V^2}\left(\frac{dC}{dT}\right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T \;=\; -\frac{B}{V^2} - \frac{2C}{V^3}$$

$$\frac{Z-1}{V} \;=\; \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$$

In virtù della (*6*) del problema 5.3,

$$\frac{\Delta H'}{RT} \;=\; -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - (Z-1) \qquad (T \text{ costante})$$

$$= \; -T\int_\infty^V \left(\frac{1}{V}\frac{dB}{dT} + \frac{1}{V^2}\frac{dC}{dT}\right)\frac{dV}{V} - \left(\frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}\right) \qquad (T \text{ costante})$$

e finalmente

$$\frac{\Delta H'}{RT} \;=\; \frac{T}{V}\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) + \frac{T}{V^2}\left(\frac{1}{2}\frac{dC}{dT} - \frac{C}{T}\right) \tag{1}$$

Analogamente dalla (*7*) del problema 5.3,

$$\frac{\Delta S'}{R} \;=\; -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - \int_\infty^V \frac{Z-1}{V}\,dV - \ln Z \qquad (T \text{ costante})$$

$$= \; -T\int_\infty^V \left(\frac{1}{V}\frac{dB}{dT} + \frac{1}{V^2}\frac{dC}{dT}\right)\frac{dV}{V} - \int_\infty^V \left(\frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}\right) dV - \ln Z \qquad (T \text{ costante})$$

ovvero

$$\frac{\Delta S'}{R} \;=\; \frac{T}{V}\left(\frac{dB}{dT} + \frac{B}{T}\right) + \frac{T}{2V^2}\left(\frac{dC}{dT} + \frac{C}{T}\right) - \ln Z \tag{2}$$

Le equazioni (*1*) e (*2*) corrispondono alle (*5.25*) e (*5.26*) rispettivamente.

5.13. Una grammomolecola di metano gassoso viene mescolata con una grammomolecola di *n*-esano gassoso in modo da mantenere costanti il volume totale e la temperatura. Se le condizioni iniziali di temperatura e pressione dei due gas puri sono 75(°C) e 1(atm), qual è la variazione di pressione che deriva dal mescolamento? Per il metano(1) e il *n*-esano(2) a 75(°C), si ha $B_{11} = -26(\text{cm})^3/(\text{g mole})$, $B_{22} = -1239(\text{cm})^3/(\text{g mole})$, e $B_{12} = -180(\text{cm})^3/(\text{g mole})$.

Per i due gas puri si può scrivere

$$PV_1^t \;=\; n_1 Z_1 RT \tag{1}$$

$$PV_2^t \;=\; n_2 Z_2 RT \tag{2}$$

Analogamente per la miscela

$$P_f V_f^t \;=\; n Z_f RT \tag{3}$$

dove l'indice *f* denota la condizione finale di miscela e $n = n_1 + n_2$. Inoltre dalla condizione di volume costante

$$V_f^t = V_1^t + V_2^t$$

e quindi la (*3*) diventa $\quad P_f(V_1^t + V_2^t) = nZ_fRT$

Sostituendo in quest'ultima equazione le espressioni di V_1^t e di V_2^t ricavate dalle (*1*) e (*2*), si ottiene

$$P_f = \frac{nZ_fP}{n_1Z_1 + n_2Z_2} \tag{4}$$

La variazione di pressione conseguente al mescolamento è $\Delta P = P_f - P$ e le frazioni molari della miscela sono $y_1 = n_1/n$ e $y_2 = n_2/n$. Si può così ottenere dalla (*4*) un'espressione esatta per la variazione di pressione legata al mescolamento a temperatura e volume totale costanti:

$$\Delta P = \left[\frac{Z_f - (y_1Z_1 + y_2Z_2)}{y_1Z_1 + y_2Z_2}\right]P \tag{5}$$

Per questo problema il comportamento dei gas è descritto in modo soddisfacente dall'equazione del viriale troncata (*5.22*). Si ha quindi

$$Z_f = 1 + \frac{BP_f}{RT} = 1 + \frac{B(P + \Delta P)}{RT} \qquad Z_1 = 1 + \frac{B_{11}P}{RT} \qquad Z_2 = 1 + \frac{B_{22}P}{RT}$$

dove B è il secondo coefficiente del viriale della miscela. Sostituendo queste espressioni nella (*5*), si ricava per ΔP

$$\Delta P = \frac{(B - y_1B_{11} - y_2B_{22})P^2}{RT - (B - y_1B_{11} - y_2B_{22})P}$$

Quest'ultima equazione può essere espressa in forma più compatta introducendo la notazione δ (v. problema 5.10). Per una miscela binaria si ha allora

$$B - y_1B_{11} - y_2B_{22} = y_1y_2\delta_{12} \quad \text{dove} \quad \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

e si ottiene quindi finalmente

$$\Delta P = \frac{y_1y_2\delta_{12}P^2}{RT - y_1y_2\delta_{12}P} \tag{6}$$

Dai dati del problema

$$\delta_{12} = 2(-180) - (-26) - (-1239) = 905(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

e $y_1 = y_2 = 0{,}5$, $P = 1(\text{atm})$, $T = 75(°\text{C}) = 348{,}2(\text{K})$. Pertanto dalla (*6*) si ricava

$$\Delta P = \frac{(0{,}5)(0{,}5)(905)(1)^2}{(82{,}05)(348{,}2) - (0{,}5)(0{,}5)(905)(1)} = 0{,}008(\text{atm})$$

L'aumento di pressione, piccolo ma apprezzabile, che consegue al mescolamento dei gas è circa l'1% della pressione iniziale? Si noti che, se il mescolamento fosse avvenuto fra gas perfetti, non si sarebbe verificata alcuna variazione di pressione, poiché in questo caso tutti i B e quindi anche δ_{12} sarebbero nulli.

EQUAZIONI DI STATO EMPIRICHE (paragrafo 5.4)

5.14. Nel paragrafo 5.4 si è rilevata la necessità di usare equazioni di stato di tipo empirico per descrivere le proprietà volumetriche dei liquidi, e si è mostrato nell'esempio 5.9 che anche un'equazione relativamente semplice quale quella di van der Waals è in grado di dare un quadro qualitativo del comportamento PVT delle fasi liquide. La correlazione e la previsione in termini *quantitativi* dei volumi dei liquidi richiedono tuttavia metodi speciali: se si desiderano risultati precisi occorre di solito far ricorso ad equazioni di stato ricavate con specifico riferimento ai liquidi. Un'equazione di stato di questo tipo è la seguente versione dell'*equazione di Tait*:

$$V = V_0 - D\ln\left(\frac{P + E}{P_0 + E}\right) \tag{1}$$

dove i parametri D ed E dipendono solo dalla temperatura, mentre V_0 e P_0 sono il volume e la pressione del liquido in uno stato di riferimento arbitrario. Spesso, per convenienza, si assumono per V_0 e P_0 i valori V^{sat} e P^{sat} di saturazione alla temperatura considerata. Con questa scelta dello stato di riferimento si ha una descrizione completa del

comportamento PVT di un liquido se si conoscono D, E, V^{sat} e P^{sat} in funzione di T. Per l'acqua liquida a 60(°C) sono stati pubblicati i seguenti valori dei suddetti parametri:

$$P^{sat} = 0{,}1994(\text{bar}) \qquad V^{sat} = 1{,}0172(\text{cm})^3/(\text{g})$$

$$D = 0{,}1255(\text{cm})^3/(\text{g}) \qquad E = 2712(\text{bar})$$

(*a*) Dimostrare che, per pressioni non troppo diverse da P_0, l'equazione di Tait prevede una dipendenza lineare di V da P. Usando la forma *esatta* dell'equazione di Tait (*1*) e i valori di P^{sat}, V^{sat}, D ed E dati, calcolare il volume dell'acqua liquida a 60(°C) e a diverse pressioni comprese fra 25 e 1400(bar). Confrontare i valori così calcolati con quelli forniti dalle tabelle del vapor d'acqua.

(*b*) Trovare un'espressione della compressibilità isoterma κ e calcolare κ per l'acqua liquida a 60(°C) e alla pressione di saturazione, nonché alle pressioni di 250(bar) e 500(bar).

(*a*) L'equazione di Tait può essere scritta nella forma

$$V = V_0 - D\ln\left(1 + \frac{P - P_0}{P_0 + E}\right) \tag{2}$$

e, da uno sviluppo in serie di $\ln(1 + x)$, valido per $-1 < x < 1$, si ottiene

$$\ln(1 + x) = x - \tfrac{1}{2}x^2 + \tfrac{1}{3}x^3 - \cdots$$

Quindi, per valori sufficientemente piccoli di x, $\ln(1 + x) \cong x$, e analogamente, per $P - P_0 \ll P_0 + E$, la (*2*) diventa

$$V \cong V_0 - \frac{D(P - P_0)}{P_0 + E} \tag{3}$$

che è l'espressione lineare approssimata richiesta.

Se si sceglie il liquido saturo come stato di riferimento, il campo di validità della (*3*) è relativamente ristretto: una correlazione lineare per i dati volumetrici in prossimità delle condizioni di saturazione per l'acqua liquida a 60(°C) fornisce per estrapolazione valori di $V - V^{sat}$ affetti da un errore del 15% a 100(bar) e del 25% a 500(bar). Tuttavia, come si può osservare nella tabella seguente, la forma esatta dell'equazione di Tait fornisce un'ottima rappresentazione dei dati delle tabelle del vapor d'acqua: per l'acqua liquida a 60(°C) si ha una corrispondenza perfetta fino a 150(bar) e un errore dello 0,1% soltanto a 1400(bar) che è il valore limite superiore delle pressioni considerate nelle tabelle.

P(bar)	V(cm)³/(g) Equazione (*1*)	Tabelle del vapor d'acqua
25	1,0161	1,0160
50	1,0149	1,0149
100	1,0127	1,0127
150	1,0105	1,0105
200	1,0083	1,0084
500	0,9960	0,9962
1000	0,9778	0,9777
1200	0,9712	0,9708
1400	0,9650	0,9640

(*b*) Per definizione

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Tutti i parametri contenuti nella (*1*) sono funzioni della sola temperatura.

Pertanto differenziando la (*1*) a T costante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{D}{P+E}$$

e la cercata espressione di κ è dunque

$$\kappa = \frac{D}{V(P+E)} \qquad (4)$$

dove V è dato dalla (*1*).

Per calcolare κ nel caso dell'acqua, si può scegliere il liquido saturo come stato di riferimento. La (*4*) diventa allora

$$\kappa = \frac{D}{(P+E)\left[V^{sat} - D\ln\left(\frac{P+E}{P^{sat}+E}\right)\right]} \qquad (5)$$

I valori richiesti di κ a 60(°C) calcolati nell'equazione (*5*) a $P = P^{sat} =$ 0,1994(bar) ed a 250(bar) e 500(bar) sono riportati nella tabella seguente, insieme ai valori ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua. Come si vede, l'accordo è buono.

P(bar)	$\kappa \times 10^5$(bar)$^{-1}$ Equazione (*5*)	Tabelle del vapor d'acqua
0,1994	4,55	4,55
250	4,21	4,15
500	3,92	3,93

5.15. Scrivere le equazioni di stato di van der Waals e di Redlich-Kwong nella forma delle equazioni del viriale.

Si scriva l'equazione di van der Waals (*5.27*) nella forma

$$Z = \frac{1}{1-(b/V)} - \frac{a}{RTV} \qquad (1)$$

Lo sviluppo in serie binomiale di $[1-(b/V)]^{-1}$ è

$$\frac{1}{1-(b/V)} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \cdots \qquad (2)$$

La serie converge per $b < V$, condizione che risulta verificata in ogni caso concreto. Combinando la (*1*) e la (*2*) si ottiene il risultato richiesto:

$$Z = 1 + \frac{b-(a/RT)}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \cdots \qquad (3)$$

Analogamente si scriva l'equazione di Redlich-Kwong nella forma

$$Z = \frac{1}{1-(b/V)} - \frac{a/VRT^{3/2}}{1+(b/V)} \qquad (4)$$

Lo sviluppo in serie binomiale di $[1+(b/V)]^{-1}$ è

$$\frac{1}{1+(b/V)} = 1 - \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} - \frac{b^3}{V^3} + \cdots \qquad (5)$$

e di nuovo si ha la convergenza per $b < V$, condizione sempre verificata.

Dalla combinazione delle (*2*), (*4*) e (*5*) si ricava

$$Z = 1 + \frac{b-(a/RT^{3/2})}{V} + \frac{b^2+(ab/RT^{3/2})}{V^2} + \frac{b^3-(ab^2/RT^{3/2})}{V^3} + \cdots \qquad (6)$$

Un confronto termine a termine delle (*3*) e (*6*) con la (*5.9*) mostra ora che i coefficienti del viriale sono

$$B_{vdW} = b - (a/RT) \qquad B_{RK} = b - (a/RT^{3/2})$$

$$C_{vdW} = b^2 \qquad C_{RK} = b^2 + (ab/RT^{3/2})$$

$$D_{vdW} = b^3 \qquad D_{RK} = b^3 - (ab^2/RT^{3/2})$$

ecc. ecc.

In generale né l'una né l'altra delle previsioni ora ricavate per la forma funzionale dei coefficienti del viriale è corretta. Tuttavia i coefficienti ricavati dall'equazione di Redlich-Kwong sono maggiormente in accordo con la realtà di quanto lo siano quelli ricavati dall'equazione di van der Waals.

5.16. Ricavare la regola di Maxwell *dell'eguaglianza delle aree* per le isoterme subcritiche aventi un andamento simile a quello delle isoterme di van der Waals (v. fig. 5-5 e l'es. 5.9).

Nella fig. 5-8 è mostrato il tipico andamento di una isoterma subcritica. Sia P^{sat} la tensione di vapore da ricavarsi dall'equazione di stato e si tracci una retta orizzontale che intersechi l'isoterma nei punti A, C ed E. Gli stati A ed E, corrispondenti ai volumi V^l di liquido e V^g di gas, sono stati di equilibrio e quindi (v. problema 3.11) $G^l = G^g$. Ma dalla (*3.23*), $G = A + PV$ e quindi

$$A^l + P^lV^l = A^g + P^gV^g$$

Poiché $P^l = P^g = P^{sat}$, riordinando si ottiene

$$A^l - A^g = P^{sat}(V^g - V^l) \qquad (1)$$

Per $A^l - A^g$ si può scrivere un'espressione alternativa valutando l'integrale $\int dA$ lungo il cammino *EDCBA*:

$$A^l - A^g = \int_{EDCBA} dA$$

Fig. 5-8

Il cammino considerato è un'isoterma e quindi dalla (*3.34*), $dA = -P\,dV$. Si ha dunque

$$A^l - A^g = -\int_{EDCBA} P\,dV$$

ovvero

$$A^l - A^g = \int_{ABCDE} P\,dV \qquad (2)$$

dove P è la pressione ricavata dall'equazione di stato. Le equazioni (*1*) e (*2*) sono relative alla stessa trasformazione di stato e possono dunque essere combinate per dare

$$P^{sat}(V^g - V^l) = \int_{ABCDE} P\,dV \qquad (3)$$

Ma

$$P^{sat}(V^g - V^l) = \text{area } AEFGA \qquad (4)$$

e

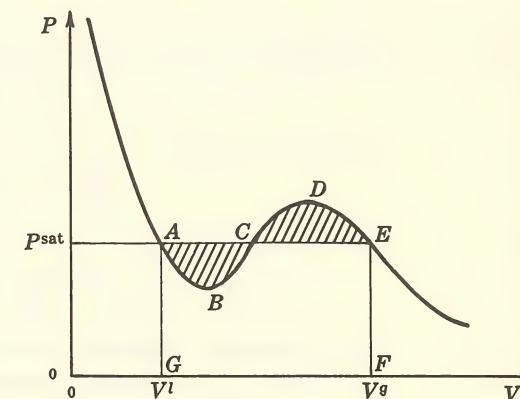
$$\int_{ABCDE} P\,dV = \text{area } ABCDEFGA \qquad (5)$$

Inoltre, da un esame della figura, si nota che

$$\text{area } ABCDEFGA = \text{area } AEFGA - \text{area } ABCA + \text{area } CDEC \qquad (6)$$

Combinando le relazioni (*3*), (*4*), (*5*) e (*6*) si ottiene il risultato cercato:

$$\text{area } ABCA = \text{area } CDEC$$

Pertanto, se P^{sat} è la tensione di vapore consistente con l'equazione di stato, allora le aree tratteggiate in figura devono essere uguali. Anche la proposizione inversa è vera.

5.17. (*a*) Trovare le espressioni di $\Delta H'/RT$ e $\Delta S'/R$ per un gas il cui comportamento sia descritto dall'equazione di van der Waals. (*b*) Mediante i risultati ottenuti in (*a*), calcolare $\Delta H'$ e $\Delta S'$ per l'anidride carbonica a 100(°C) e 40(atm).

(*a*) Poiché l'equazione di van der Waals

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \tag{5.27}$$

esprime Z in funzione di T e V, si possono usare i risultati del problema 5.3 per ricavare le equazioni richieste. Dalla (*6*) del problema citato

$$\frac{\Delta H'}{RT} = -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} + (1-Z)$$

Differenziando l'equazione di van der Waals,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{a}{RT^2V}$$

e integrando si ottiene

$$\frac{\Delta H'}{RT} = \frac{a}{RTV} + 1 - Z$$

Dalla (*7*) del problema 5.3,

$$\frac{\Delta S'}{R} = -T\int_\infty^V \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} - \int_\infty^V \frac{(Z-1)}{V}dV - \ln Z$$

Il primo integrale a secondo membro, come si è appena visto, vale a/RTV. Il secondo integrale viene manipolato come segue: sottraendo l'unità da ambo i membri dell'equazione di van der Waals, si ottiene

$$Z - 1 = \frac{V}{V-b} - 1 - \frac{a}{RTV} = \frac{b}{V-b} - \frac{a}{RTV}$$

e quindi

$$\int_\infty^V \left(\frac{Z-1}{V}\right)dV = b\int_\infty^V \frac{dV}{V(V-b)} - \frac{a}{RT}\int_\infty^V \frac{dV}{V^2} = \ln\frac{V-b}{V} + \frac{a}{RTV}$$

Si ha pertanto

$$\frac{\Delta S'}{R} = \frac{a}{RTV} - \ln\frac{V-b}{V} - \frac{a}{RTV} - \ln Z$$

ovvero, in definitiva,

$$\frac{\Delta S'}{R} = \ln\frac{V}{Z(V-b)} = \ln\frac{RT}{P(V-b)}$$

(*b*) Per poter usare le precedenti relazioni al fine di ottenere da esse risultati numerici, si devono conoscere i valori delle costanti di van der Waals a e b. Tali valori possono essere ricavati dalle costanti critiche attraverso le (*5.35*) dell'esempio 5.8. Si avrebbe così

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c \quad \text{ovvero} \quad \frac{a}{RT} = \frac{9}{8}\frac{T_cV_c}{T}$$

$$b = \frac{V_c}{3}$$

Dai valori numerici di T_c e V_c riportati nell'Appendice 3, risulta

$$\frac{a}{RT} = \frac{9}{8} \times \frac{304{,}2}{373{,}15} \times 94{,}0(\text{cm})^3/(\text{g mole}) = 86{,}21(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

$$b = \frac{94{,}0}{3} = 31{,}3(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Le espressioni di $\Delta S'$ e $\Delta H'$ contengono V e Z e quindi occorre in primo luogo determinare i corrispondenti valori dalla stessa equazione di van der Waals. Poiché l'equazione è di terzo ordine nel volume, V dovrà essere ricavato per tentativi. Con i valori appena ricavati delle costanti e per una pressione di 40(atm), il risultato è

$$V = 707{,}7(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \quad \text{da cui} \quad Z = 0{,}9245$$

La valutazione di $\Delta H'$ e $\Delta S'$ è ora solo una semplice questione di sostituzione:

$$\frac{\Delta H'}{RT} = \frac{a}{RTV} + (1-Z) = \frac{86{,}21}{707{,}7} + 1 - 0{,}9245 = 0{,}1973$$

e quindi

$$\Delta H' = 0{,}1973\,RT = 0{,}1973 \times 8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 373{,}15(\text{K})$$

$$= 612(\text{J})/(\text{g mole})$$

$$\frac{\Delta S'}{R} = \ln\frac{RT}{P(V-b)} = \ln\frac{(82{,}05)(373{,}15)}{(40)(707{,}7-31{,}3)} = \ln 1{,}132 = 0{,}124$$

e

$$\Delta S' = 0{,}124\,R = (0{,}124)(8{,}314) = 1{,}03(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

I calcoli precedenti sono basati sui valori delle costanti di van der Waals determinati attraverso l'uso delle (*5.35*). In alternativa si può ricorrere ad un'altra coppia di equazioni di uso più frequente, che si ricavano eliminando V_c dalle (*5.35*) per mezzo della (*5.36*):

$$Z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

Si ha così $V_c = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{P_c}$ e, sostituendo nelle (*5.35*),

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad \text{ovvero} \quad \frac{a}{RT} = \frac{27}{64}\frac{RT_c^2}{P_cT}$$

$$b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{P_c}$$

Queste espressioni delle costanti di van der Waals richiedono la conoscenza di T_c e P_c, ma non di V_c, il quale ultimo è molto più difficile da determinare sperimentalmente. Sostituendo i valori numerici per il caso in esame si ha

$$\frac{a}{RT} = \frac{27 \times 82{,}05(\text{cm}^3\ \text{atm})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 304{,}2^2(\text{K})^2}{64 \times 72{,}9(\text{atm}) \times 373{,}15(\text{K})} = 117{,}8(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

$$b = \frac{82{,}05 \times 304{,}2}{8 \times 72{,}9} = 42{,}8(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Si ottengono così per le costanti di van der Waals valori differenti da quelli determinati in precedenza, e ciò perché le costanti critiche vere T_c, P_c e V_c non soddisfano il vincolo artificiale $Z_c = 3/8$ imposto dalla (*5.36*). L'uso di quest'ultima coppia di costanti conduce ad una seconda serie di risultati che sono riportati nella seconda riga della tabella seguente:

	Z	V (cm)³/(g mole)	$\Delta H'$ (J)/(g mole)	$\Delta S'$ (J)/(g mole)(K)
a e b da T_c e V_c	0,9245	707,7	612	1,03
a e b da T_c e P_c	0,8947	684,9	860	1,46
Sperimentale	0,9012	689,9	1150	2,25

I risultati del problema ottenuti col calcolo possono essere confrontati con i valori sperimentali che sono elencati nell'ultima riga della tabella. I volumi calcolati non sono affetti da errori troppo grossolani, ciononostante le quantità derivate $\Delta H'$ e $\Delta S'$ risultano poco in accordo con i valori sperimentali. In generale si può affermare che la previsione di valori soddisfacenti per le quantità derivate richiede un'equazione di stato che fornisca una rappresentazione molto accurata del comportamento volumetrico.

5.18. Un'equazione di stato a tre costanti può ad esempio essere scritta nella forma

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V+c)^2} \tag{1}$$

Ricavare una particolare espressione del principio degli stati corrispondenti imponendo che la (*1*) soddisfi alle (*5.32*) e (*5.33*) e in più che fornisca il valore corretto di Z_c per ogni fluido.

Differenziando la (*1*) ed imponendo le condizioni (*5.32*) e (*5.33*) si ottiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,cr} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{T_c(V_c+c)^3} = 0 \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,cr} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{T_c(V_c+c)^4} = 0 \qquad (3)$$

L'equazione (*1*) può essere risistemata nella forma

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{aV}{RT^2(V+c)^2}$$

da cui

$$Z_c = \frac{V_c}{V_c-b} - \frac{aV_c}{RT_c^2(V_c+c)^2} \qquad (4)$$

Combinando ora la (*2*) e la (*3*) si può ricavare

$$b = \frac{V_c - 2c}{3} \qquad (5)$$

e successivamente dalle (*2*) e (*5*)

$$a = \frac{9}{8}RT_c^2(V_c+c) \qquad (6)$$

Sostituendo le (*5*) e (*6*) nella (*4*) si ricava finalmente

$$c = V_c\left(\frac{3-8Z_c}{8Z_c}\right) \qquad (7)$$

da cui

$$a = \frac{27}{64}\frac{RT_c^2V_c}{Z_c} \qquad (8)$$

e

$$b = V_c\left(\frac{4Z_c-1}{4Z_c}\right) \qquad (9)$$

L'equazione di stato originaria può ora essere scritta in forma adimensionale. Poiché

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{PV_c}{Z_cRT_c} \qquad (10)$$

da una combinazione delle (*1*), (*7*), (*8*), (*9*) e (*10*) si ottiene

$$P_r = \frac{4T_r}{1+4Z_c(V_r-1)} - \frac{3}{T_r[1+\frac{8}{3}Z_c(V_r-1)]^2} \qquad (11)$$

Secondo la (*11*), tutti i fluidi che presentano lo stesso valore di Z_c, se confrontati alla stessa T_r e allo stesso V_r, dovrebbero avere la stessa P_r. Tutte le equazioni di stato a tre costanti, in cui le costanti siano state determinate col metodo suesposto, conducono a questa stessa conclusione, sebbene la forma finale dell'equazione adimensionale corrispondente alla (*11*) vari da caso a caso.

PRINCIPIO DEGLI STATI CORRISPONDENTI (paragrafo 5.5)

5.19. Ricavare l'espressione di ω per un fluido la cui tensione di vapore segua l'equazione (*4.5*). Mostrare inoltre in che modo, per un tale fluido, ω sia legato alla pendenza della curva della tensione di vapore ridotta, con riferimento ad un grafico di coordinate $\log_{10} P_r$ e $1/T_r$.

Nell'equazione (*4.5*)

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \qquad (4.5)$$

A e B sono costanti (B non deve essere confuso col secondo coefficiente del viriale). Poiché il punto critico dell'equilibrio liquido vapore è il punto terminale della curva delle tensioni di vapore, si ha anche

$$\ln P_c = A - \frac{B}{T_c} \qquad (1)$$

e sottraendo la (*1*) dalla (*4.5*),

$$\ln P_r^{sat} = \frac{B}{T_c}\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \qquad (2)$$

Imponendo $T_r = 0{,}7$ e passando ai logaritmi decimali:

$$\log_{10} P_r^{sat} = -\frac{3\log_{10} e}{7}\frac{B}{T_c} \quad \text{a} \quad T_r = 0{,}7$$

da cui si ottiene, in accordo con la definizione di ω (*5.38*),

$$\omega = \frac{3\log_{10} e}{7}\frac{B}{T_c} - 1 \qquad (3)$$

L'equazione (*2*) è lineare nella variabile $1/T_r$, perciò la pendenza $\mathcal{S}$ di $\log_{10} P_r^{sat}$ in un grafico in funzione di $1/T_r$ è

$$\mathcal{S} = -(\log_{10} e)\frac{B}{T_c} \qquad (4)$$

Combinando la (*3*) e la (*4*) si ottiene

$$\mathcal{S} = -\frac{7}{3}(\omega+1)$$

Per un fluido semplice ($\omega = 0$) che segue la (*4.5*) si ha $\mathcal{S} = -7/3$, mentre altrimenti $\mathcal{S}$ aumenta in valore assoluto al crescere di ω. L'equazione (*4.5*) costituisce solo una prima approssimazione per descrivere il comportamento di un fluido reale semplice e quindi la prima delle conclusioni suesposte concorda con i dati sperimentali solo in via qualitativa; la seconda conclusione è invece valida in generale.

5.20. Un recipiente di 10(ft)³ destinato a contenere propano ha una pressione di scoppio di 400(psia). Considerazioni sulla sicurezza impongono che il recipiente non debba essere caricato con una quantità di propano maggiore di quella che eserciterebbe metà della pressione di scoppio ad una temperatura di 260(°F). Quante libbre massa di propano possono essere caricate nel recipiente? Il peso molecolare del propano è 44,1.

A 260(°F) = 399,8(K) il propano (v. Appendice 3) è al di sopra della sua temperatura critica, quindi è certo che a questa temperatura il sistema contiene solo gas. La massa di propano ammissibile m si ricava dall'equazione

$$PV^t = (m/M)ZRT$$

ovvero

$$m = MPV^t/ZRT \qquad (1)$$

dove V^t è il volume del sistema e M è il peso molecolare del propano. Si può ora stimare Z dalla correlazione di Pitzer e dalla (*5.48*). Dall'Appendice 3 si ricava $T_c = 369{,}9$(K), $P_c = 42{,}0$(atm), e $\omega = 0{,}152$. Nelle condizioni indicate dal problema si ha quindi

$$T_r = \frac{399{,}8(\text{K})}{369{,}9(\text{K})} = 1{,}08$$

$$P_r = \frac{200(\text{psia})}{42{,}0(\text{atm}) \times 14{,}7\frac{(\text{psia})}{(\text{atm})}} = 0{,}324$$

Dal grafico di fig. 5-6, in corrispondenza di $T_r = 1{,}08$, si ricava

$$B^0 = -0{,}285 \qquad B^1 = -0{,}03$$

e quindi, facendo uso della (*5.48*),

$$Z = 1 + \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1) = 1 + \frac{0{,}324}{1{,}08}[(-0{,}285) + (0{,}152)(-0{,}03)] = 0{,}913$$

La massa m può ora essere calcolata dalla (*1*):

$$m = \frac{44{,}1\,\frac{(\text{lb}_\text{m})}{(\text{lb mole})} \times 200(\text{psia}) \times 10(\text{ft})^3}{0{,}913 \times 10{,}73\,\frac{(\text{psia})(\text{ft})^3}{(\text{lb mole})(\text{R})} \times 719{,}7(\text{R})} = 12{,}51(\text{lb}_\text{m})$$

5.21. Stimare Z, $\Delta H'$ e $\Delta S'$ per l'idrogeno solforato gassoso a 10(atm) e 200(°C).

Si usino la correlazione di Pitzer e i risultati dell'esempio 5.10. Dall'Appendice 3 si ricava $T_c = 373{,}6$(K), $P_c = 88{,}9$(atm) e $\omega = 0{,}100$. Quindi

$$T_r = \frac{200 + 273{,}2}{373{,}6} = 1{,}267 \qquad P_r = \frac{10}{88{,}9} = 0{,}112$$

e, dalle figg. 5-6 e 5-7,

$$B^0 = -0{,}21 \qquad B^1 = 0{,}06$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = 0{,}36 \qquad \frac{dB^1}{dT_r} = 0{,}31$$

Facendo uso successivamente delle (*5.48*) e (*5.49*) si ha

$$Z = 1 + \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1) = 1 + \frac{0{,}112}{1{,}267}[-0{,}21 + (0{,}100)(0{,}06)] = 0{,}982$$

$$\frac{\Delta H'}{RT} = P_r\left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right]$$

$$= 0{,}112\left[\left(0{,}36 + \frac{0{,}21}{1{,}267}\right) + 0{,}100\left(0{,}31 - \frac{0{,}06}{1{,}267}\right)\right] = 0{,}06183$$

Pertanto $\Delta H' = 0{,}06183 \times 8{,}314\,\frac{(\text{J})}{(\text{g mole})(\text{K})} \times 473{,}2(\text{K}) = 243{,}3(\text{J})/(\text{g mole})$

e dalla (*5.50*)

$$\frac{\Delta S'}{R} = P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) = 0{,}112[0{,}36 + (0{,}100)(0{,}31)] = 0{,}0438$$

da cui $\Delta S' = 0{,}0438 \times 8{,}314 = 0{,}364(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$

5.22. Stimare il secondo coefficiente del viriale per l'aria a 300(K).

Si usino la correlazione di Pitzer e le regole di combinazione (*5.43*) e seguenti fino a (*5.47*). Si assuma inoltre che l'aria contenga il 79% in moli di azoto e il 21% in moli di ossigeno, e si identifichi l'azoto come componente 1 e l'ossigeno come componente 2. Dall'Appendice 3 si ricava

$$T_{c_1} = 126{,}2(\text{K}) \qquad T_{c_2} = 154{,}8(\text{K})$$
$$P_{c_1} = 33{,}5(\text{atm}) \qquad P_{c_2} = 50{,}1(\text{atm})$$
$$Z_{c_1} = 0{,}291 \qquad Z_{c_2} = 0{,}293$$
$$V_{c_1} = 90{,}1(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \qquad V_{c_2} = 74{,}4(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$
$$\omega_1 = 0{,}040 \qquad \omega_2 = 0{,}021$$

Dalla (*5.43*)
$$T_{c_{12}} = \sqrt{(126{,}2)(154{,}8)} = 139{,}8(\text{K})$$

Dalla (*5.45*)
$$Z_{c_{12}} = \frac{0{,}291 + 0{,}293}{2} = 0{,}292$$

Dalla (*5.46*)
$$V_{c_{12}} = \left(\frac{90{,}1^{1/3} + 74{,}4^{1/3}}{2}\right)^3 = 82{,}0(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Dalla (*5.47*)
$$\omega_{12} = \frac{0{,}040 + 0{,}021}{2} = 0{,}0305$$

E finalmente dalla (*5.44*)

$$P_{c_{12}} = \frac{(0{,}292)(82{,}05)(139{,}8)}{82{,}0} = 40{,}9(\text{atm})$$

A 300(K), quindi,

$$T_{r_1} = \frac{300}{126{,}2} = 2{,}38 \qquad T_{r_2} = \frac{300}{154{,}8} = 1{,}94$$

$$T_{r_{12}} = \frac{T}{T_{c_{12}}} = \frac{300}{139{,}8} = 2{,}15$$

Dal grafico di fig. 5-6,

$$B^0_{11} = -0{,}02 \qquad B^1_{11} = 0{,}18$$
$$B^0_{22} = -0{,}065 \qquad B^1_{22} = 0{,}17$$
$$B^0_{12} = -0{,}04 \qquad B^1_{12} = 0{,}175$$

e, dalle (*5.39*) e (*5.42*),

$$B_{11} = \frac{RT_{c_1}}{P_{c_1}}[B^0_{11} + \omega_1 B^1_{11}] = \frac{(82{,}05)(126{,}2)}{(33{,}5)}[-0{,}02 + (0{,}040)(0{,}18)]$$
$$= -4{,}0(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

$$B_{22} = \frac{RT_{c_2}}{P_{c_2}}[B^0_{22} + \omega_2 B^1_{22}] = \frac{(82{,}05)(154{,}8)}{(50{,}1)}[-0{,}065 + (0{,}021)(0{,}17)]$$
$$= -15{,}6(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

$$B_{12} = \frac{RT_{c_{12}}}{P_{c_{12}}}[B^0_{12} + \omega_{12} B^1_{12}] = \frac{(82{,}05)(139{,}8)}{(40{,}9)}[-0{,}04 + (0{,}0305)(0{,}175)]$$
$$= -9{,}7(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Per una miscela binaria si ha

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \qquad (5.17)$$

e quindi

$$B_{\text{air}} = (0{,}79)^2(-4{,}0) + (2)(0{,}79)(0{,}21)(-9{,}7) + (0{,}21)^2(-15{,}6) = -6{,}4(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

a 300(K). Il valore sperimentale è $-7{,}5(\text{cm})^3/(\text{g mole})$(K).

5.23. Si sottopone una certa quantità di propano gassoso ad una trasformazione di stato dalle condizioni iniziali di 5(atm) e 105(°C) fino a 25(atm) e 190(°C). Usando l'equazione di stato del viriale (*5.22*) e la correlazione generalizzata del paragrafo 5.5, si determinino i valori di ΔH e ΔS relativi a questa trasformazione. Il calore specifico molare del propano nelle condizioni di gas perfetto è dato dalla relazione $C'_P = 5{,}49 + 0{,}0424\,T$, dove T è in (K) e C'_P in (cal)/(g mole)(K).

Quando non sono disponibili direttamente dati tabulati delle funzioni termodinamiche derivate, occorre eseguire il calcolo scegliendo una trasformazione di stato fittizia (o *percorso di calcolo*) che congiunga gli stati in considerazione e che permetta di far uso, nel calcolo, delle informazioni a disposizione. Le variazioni ΔH e ΔS sono indipendenti dal cammino percorso e quindi la scelta della trasformazione fittizia va eseguita solo con riguardo alla maggiore o minore convenienza di calcolo. Le funzioni residue $\Delta S'$ e $\Delta H'$ collegano lo stato reale di un gas col relativo stato di gas perfetto alla stessa T e P; d'altra parte le variazioni delle funzioni termodinamiche relative agli stati di gas perfetto si possono calcolare rapidamente per mezzo delle equazioni dei gas perfetti. Pertanto il percorso di calcolo più conveniente consiste nei tre seguenti passi successivi:

(1) Si immagina che il gas reale dal suo stato iniziale sia trasformato in un gas perfetto alle stesse condizioni di T_1 e P_1. Sono associate a questa prima trasformazione le variazioni $\Delta H'_1$ e $\Delta S'_1$ delle funzioni di stato.

(2) Il *gas perfetto* viene ora fatto evolvere dallo stato a T_1 e P_1 fino allo stato a T_2 e P_2, cioè fino alle condizioni finali di temperatura e pressione. Le variazioni di entalpia ed entropia relative alla trasformazione da T_1, P_1 a T_2, P_2 sono quelle del gas perfetto.

(3) Si immagina ora che il gas perfetto sia ritrasformato in un gas reale a T_2 e P_2. Sono associate a

questa ultima trasformazione le variazioni $-\Delta H_2'$ e $-\Delta S_2'$ delle funzioni di stato. Il segno meno è necessario perché il cambiamento di stato ha il verso ideale-reale, mentre le quantità $\Delta H'$ e $\Delta S'$ rappresentano variazioni nel verso reale-ideale.

I valori occorrenti di $\Delta H'$ e $\Delta S'$ possono essere calcolati per mezzo delle (*5.49*) e (*5.50*) dell'esempio 5.10:

$$\frac{\Delta H'}{RT} = P_r\left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right] \quad (5.49)$$

$$\frac{\Delta S'}{R} = P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \quad (5.50)$$

Le quantità B^0, B^1, dB^0/dT_r, e dB^1/dT_r si ricavano dalle figg. 5-6 e 5-7.

Per il propano l'Appendice 3 fornisce

$$T_c = 369{,}9(\text{K}) \qquad P_c = 42{,}0(\text{atm}) \qquad \omega = 0{,}152$$

Pertanto nello stato iniziale

$$T_{r_1} = \frac{105 + 273}{369{,}9} = 1{,}022 \qquad P_{r_1} = \frac{5}{42{,}0} = 0{,}119$$

Dalle figg. 5-6 e 5-7 si ricava

$$B^0 = -0{,}32 \qquad B^1 = -0{,}07$$

$$dB^0/dT_r = 0{,}62 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}84$$

e pertanto in virtù della (*5.49*),

$$\frac{\Delta H_1'}{RT_1} = 0{,}119\left[\left(0{,}62 - \frac{-0{,}32}{1{,}022}\right) + 0{,}152\left(0{,}84 - \frac{-0{,}07}{1{,}022}\right)\right]$$

$$= 0{,}119[0{,}93 + 0{,}152(0{,}91)] = 0{,}127$$

da cui

$$\Delta H_1' = 0{,}127\,RT_1 = 0{,}127 \times 8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 378(\text{K}) = 400(\text{J})/(\text{g mole})$$

Dalla (*5.50*)

$$\frac{\Delta S_1'}{R} = 0{,}119(0{,}62 + 0{,}152 \times 0{,}84) = 0{,}089$$

e

$$\Delta S_1' = 0{,}089 \times 8{,}314(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K}) = 0{,}74(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Nello stato finale

$$T_{r_2} = \frac{190 + 273}{369{,}9} = 1{,}25 \qquad P_{r_2} = \frac{25}{42{,}0} = 0{,}595$$

Dalle figg. 5-6 e 5-7 si ricava

$$B^0 = -0{,}21 \qquad B^1 = 0{,}06$$

$$dB^0/dT_r = 0{,}37 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}33$$

Questi valori permettono di calcolare

$$\frac{\Delta H_2'}{RT_2} = 0{,}345 \quad \text{ovvero} \quad \Delta H_2' = 0{,}345 \times 8{,}314 \times 463 = 1330(\text{J})/(\text{g mole})$$

e

$$\frac{\Delta S_2'}{R} = 0{,}25 \quad \text{ovvero} \quad \Delta S_2' = 0{,}25 \times 8{,}314 = 2{,}08(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

La trasformazione fittizia usata nel calcolo è rappresentata nella fig. 5-9. Poiché $\Delta H_1'$, $\Delta S_1'$, $\Delta H_2'$, e $\Delta S_2'$ sono già stati determinati, rimane solo da determinare $\Delta H_{12}'$ e $\Delta S_{12}'$:

$$\Delta H_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} C_P'\,dT = \int_{378}^{463} (5{,}49 + 0{,}0424\,T)\,dT$$

$$= 5{,}49(463 - 378) + \frac{0{,}0424}{2}(463^2 - 378^2)$$

$$= 1980(\text{cal})/(\text{g mole}) \text{ ovvero } 8290(\text{J})/(\text{g mole})$$

$$\Delta S_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} C_P'\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1} = \int_{378}^{463}\left(\frac{5{,}49}{T} + 0{,}0424\right)dT - R\ln\frac{25}{5}$$

$$= 5{,}49\ln\frac{463}{378} + 0{,}0424(463 - 378) - 1{,}987\ln 5$$

$$= 1{,}52(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \text{ ovvero } 6{,}36(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Per l'intera trasformazione si ha dunque

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta H_1' + \Delta H_{12}' - \Delta H_2'$$

$$= 400 + 8290 - 1330 = 7360(\text{J})/(\text{g mole})$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \Delta S_1' + \Delta S_{12}' - \Delta S_2'$$

$$= 0{,}74 + 6{,}36 - 2{,}08 = 5{,}02(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$$

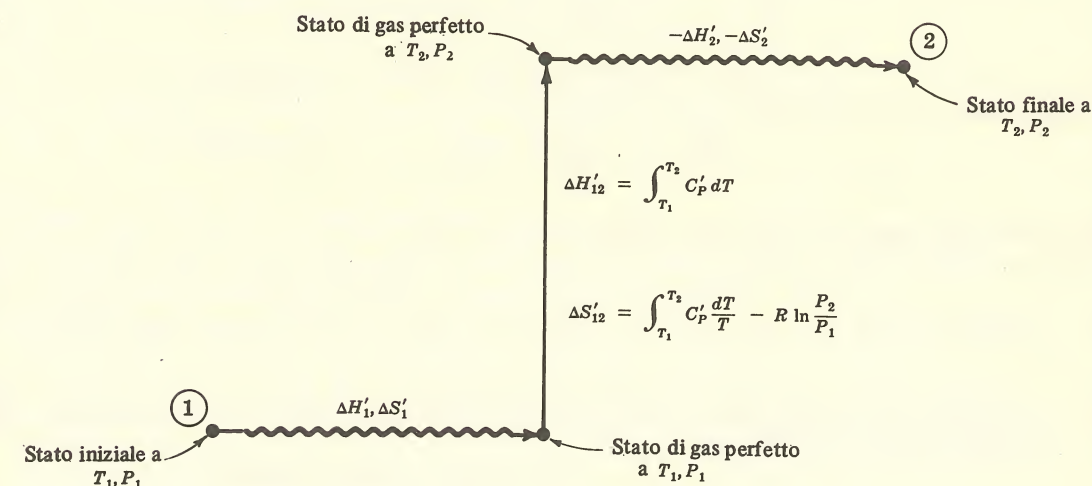



Fig. 5-9

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

FATTORE DI COMPRESSIBILITA' (paragrafo 5.1)

5.24. Ricavare le espressioni del coefficiente di dilatazione volumetrica β e del coefficiente di compressibilità isoterma κ in termini di T, P, Z e delle derivate di Z.

Risp. $\beta = \frac{1}{T} + \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa = \frac{1}{P} - \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$

5.25. (*a*) Mostrare che nella regione delle due fasi liquida e vapore si ha $Z = Z_f + xZ_{fg}$, dove le notazioni hanno il significato precisato nel paragrafo 4.4. (*b*) Mostrare che al punto critico dell'equilibrio liquido vapore si ha

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_{T,\,cr} = \frac{Z_c}{V_c} \qquad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial V^2}\right)_{T,\,cr} = 0$$

5.26. Dimostrare che

$$(a)\quad C_P - C_V = \frac{\dfrac{RT^2}{Z}\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_V^2 + 2RT\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_V + RZ}{1 - \dfrac{V}{Z}\left(\dfrac{\partial Z}{\partial V}\right)_T}$$

$$(b)\quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{RT^2}{V}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_V + \frac{2RT}{V}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$$

$$(c)\quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_P - \frac{2RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

5.27. In analogia a quanto si è fatto per $\Delta V'$, $\Delta H'$ e $\Delta S'$, si possono definire altre funzioni residue quali la energia interna residua $\Delta U'$, l'energia libera di Helmoltz residua $\Delta A'$, l'energia libera di Gibbs residua $\Delta G'$. Dimostrare che queste funzioni, rese in forma adimensionale, sono valutabili in termini di T, P, Z e delle derivate di Z secondo le espressioni

$$\frac{\Delta U'}{RT} = T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} + (Z-1) \qquad (T \text{ costante})$$

$$\frac{\Delta A'}{RT} = (Z-1) - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ costante})$$

$$\frac{\Delta G'}{RT} = -\int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ costante})$$

EQUAZIONI DEL VIRIALE (paragrafi 5.2 e 5.3)

5.28. Dimostrare che $B' = \lim_{P\to 0}\left[\dfrac{Z-1}{P}\right]_T$ e che $C' = \lim_{P\to 0}\left[\dfrac{\partial\left(\dfrac{Z-1}{P}\right)}{\partial P}\right]_T = \lim_{P\to 0}\left[\dfrac{\dfrac{Z-1}{P} - B'}{P}\right]_T$

5.29. Calcolare B per una miscela ternaria equimolecolare di metano(1), propano(2) e n-pentano(3) a 100(°C). A 100(°C) si ha, in $(\text{cm})^3/(\text{g mole})$,

$$B_{11} = -20 \qquad B_{22} = -241 \qquad B_{33} = -621$$
$$B_{12} = -75 \qquad B_{13} = -122 \qquad B_{23} = -399$$

Risp. $B = -230(\text{cm})^3/(\text{g mole})$

5.30. Stimare Z, $\Delta H'$ e $\Delta S'$ per il vapor d'acqua a 300(°C) e 5(atm) facendo uso dei seguenti valori del secondo coefficiente del viriale del vapor d'acqua.

T(°C)	$B(\text{cm})^3/(\text{g mole})$
290	−125
300	−119
310	−113

Risp. $Z = 0{,}987$, $\Delta H' = 235(\text{J})/(\text{g mole})$, $\Delta S' = 0{,}304(\text{J})/(\text{g mole})(\text{K})$

EQUAZIONI DI STATO EMPIRICHE (paragrafo 5.4)

5.31. Ricavare $\Delta H'/RT$ e $\Delta S'/R$ dall'equazione di Redlich-Kwong.

Risp. $$\Delta H'/RT = \frac{3a}{2bRT^{3/2}}\ln\left(\frac{V+b}{V}\right) + (1-Z)$$

$$\Delta S'/R = \ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + \frac{a}{2bRT^{3/2}}\ln\left(\frac{V+b}{V}\right) - \ln Z$$

5.32. (*a*) Partendo dall'equazione di Redlich-Kwong e procedendo come nell'esempio 5.8, ricavare a e b in termini di T_c e V_c. Quale valore di Z_c si ottiene dall'equazione di Redlich-Kwong? (*b*) Facendo uso dei risultati della parte (*a*), scrivere l'equazione di Redlich-Kwong in termini di variabili ridotte. (*c*) Sempre dall'equazione di Redlich-Kwong, ricavare un'espressione del secondo coefficiente del viriale in termini di variabili ridotte $B_{RK}P_c/RT_c$.

Risp. (*a*) $a = \dfrac{RT_c^{3/2}V_c}{3A}$, $\quad b = AV_c$, $\; Z_c = \frac{1}{3}$

dove $A = 2^{1/3} - 1$

(*b*) $$P_r = \frac{3T_r}{V_r - A} - \frac{1}{AT_r^{1/2}(V_r + A)V_r}$$

(*c*) $$\frac{B_{RK}P_c}{RT_c} = \frac{A}{3} - \frac{1}{9AT_r^{3/2}}$$

5.33. (*a*) Mostrare che, per un fluido che segue l'equazione di van der Waals, un punto sulla curva di inversione deve soddisfare l'equazione

$$(2a - bRT)V^2 - 4abV + 2ab^2 = 0$$

(*b*) La *curva di Boyle* di un fluido è il luogo dei punti per i quali $(\partial Z/\partial P)_T = 0$. Dimostrare che, per un fluido che segue l'equazione di van der Waals, un punto sulla curva di Boyle deve soddisfare l'equazione

$$(a - bRT)V^2 - 2abV + ab^2 = 0$$

PRINCIPIO DEGLI STATI CORRISPONDENTI (paragrafo 5.5)

5.34. Qual è il valore del fattore acentrico per un fluido che segue l'equazione di van der Waals in termini ridotti (*5.37*)? [Usare la definizione (*5.38*) e i risultati del problema 5.16.]

Risp. $\omega = -0{,}303$

5.35. La *temperatura di Boyle* di un gas reale è la temperatura alla quale si ha $(\partial Z/\partial P)_T = 0$ a $P = 0$, cioè la temperatura alla quale la curva di Boyle interseca l'asse Z in un diagramma ZP [problema 5.33, parte (*b*)]. Dimostrare che alla temperatura di Boyle si ha $B = 0$ e stimare la temperatura di Boyle per l'ossigeno facendo uso della correlazione di Pitzer.

Risp. 122(°C). Un valore sperimentale è 150(°C).

5.36. Dimostrare che, nei limiti di validità delle (*5.48*), (*5.49*) e (*5.50*), valgono le seguenti relazioni (v. problema 5.27):

$$\frac{\Delta U'}{RT} = P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \qquad \frac{\Delta A'}{RT} = 0$$

$$\frac{\Delta G'}{RT} = -\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)$$

APPLICAZIONI VARIE

5.37. Calcolare Z e V [in $(\text{cm})^3/(\text{g mole})$] per l'isopropanolo in fase vapore a 200(°C) e 10(atm) facendo uso successivamente dei seguenti metodi:

(*a*) Usare l'equazione del viriale troncata (*5.21*) coi valori sperimentali dei coefficienti del viriale $B = -388(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ e $C = -26\,000(\text{cm})^6/(\text{g mole})^2$.

(*b*) Usare l'equazione del viriale troncata (*5.22*), impiegando la correlazione generalizzata del paragrafo 5.5 per stimare il valore di B.

(*c*) Usare l'equazione di van der Waals (*5.27*) impiegando le (*5.35*) per valutare a e b.

Sono a disposizione i seguenti valori delle costanti fisiche dell'isopropanolo: $T_c = 508{,}2(\text{K})$, $P_c = 50{,}0(\text{atm})$, $V_c = 220{,}4(\text{cm})^3/(\text{g mole})$, $\omega = 0{,}700$.

Risp.

	Z	$V \frac{(\text{cm})^3}{(\text{g mole})}$
Equazione (*5.21*)	0,8848	3435
Equazione (*5.22*) e correlazione	0,8947	3474
Equazioni (*5.27*) e (*5.35*)	0,9481	3681

5.38. Una certa quantità di vapor d'acqua subisce una trasformazione da uno stato iniziale a 900(°F) e 500(psia) ad uno stato finale a 300(°F) e 40(psia). Determinare ΔH e ΔS, con riferimento alle unità di misura (Btu), (R) e (lb mole) facendo uso (*a*) delle tabelle del vapor d'acqua, e (*b*) della correlazione generalizzata del paragrafo 5.5 e del metodo di calcolo illustrato nel problema 5.23. Il calore specifico del vapor d'acqua è dato dall'espressione

$$C'_P = 7{,}105 + 0{,}001467\,T$$

dove T è in rankine e C'_P in (Btu)/(lb mole)(R).

Risp. (*a*) $\Delta H = -5034{,}6$(Btu)/(lb mole), $\Delta S = 0{,}0108$(Btu)/(lb mole)(R)

(*b*) $\Delta H = -4971$(Btu)/(lb mole), $\Delta S = 0{,}080$(Btu)/(lb mole)(R)

CAPITOLO 6

Termodinamica dei sistemi aperti

Il primo principio della termodinamica, espresso nel capitolo 1 con l'equazione (*1.3*), viene qui riscritto nella forma

$$\Delta E^t = Q - W$$

Questa equazione è la formulazione matematica del principio di conservazione dell'energia, applicato ad una trasformazione che ha luogo in un sistema chiuso, ciòè in un sistema a massa costante. L'energia totale E^t del sistema tiene conto sia dell'energia interna che dell'energia meccanica, e quindi la variazione dell'energia totale ΔE^t consiste di una somma di più termini:

$$\Delta E^t = \Delta U^t + \Delta E^t_K + \Delta E^t_P$$

dove la t ad apice indica che i vari termini energetici si riferiscono all'intero sistema.

Il primo principio è stato finora applicato in prevalenza a sistemi fermi, e quindi è stato lecito porre $\Delta E^t = \Delta U^t$, ricavando

$$\Delta U^t = Q - W$$

Questa equazione, espressa in forma differenziale, diventa

$$dU^t = \delta Q - \delta W \qquad (6.1)$$

Inoltre, per un sistema costituito da un fluido omogeneo, la (*6.1*) può anche essere scritta

$$m\,dU = \delta Q - \delta W \qquad (6.2)$$

dove U è l'energia interna specifica o per unità di massa del fluido, mentre m è la massa (costante) del sistema. Se U indica invece l'energia interna molare, allora m va sostituita con n, il numero di moli del sistema.

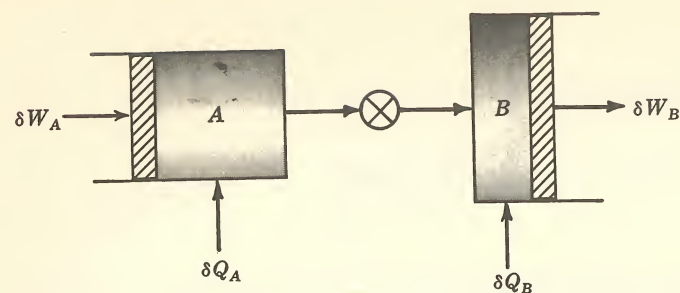
Nella formulazione (*6.2*) è implicita l'ipotesi che le proprietà del sistema siano uniformi in tutto lo spazio occupato dal sistema stesso, e che quindi ciascuna porzione di fluido subisca la stessa variazione di energia interna.

Inizialmente lo scopo di questo capitolo sarà ricavare dalla (*6.1*) un'equazione più generale della (*6.2*), e in particolare un'equazione valida per sistemi chiusi costituiti da più parti, ciascuna caratterizzata da una sua propria serie di proprietà uniformi, fra le quali si possano avere scambi di massa. Successivamente si ricaveranno equazioni ancora meno restrittive, valide in generale per i sistemi aperti. Inoltre si considereranno i sistemi aperti anche in relazione al secondo principio.

6.1 EQUAZIONI DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA PER SISTEMI CHIUSI

In un sistema chiuso la massa è necessariamente costante. Un tale sistema, considerato in via generale, può essere costituito, tuttavia, da più parti interconnesse, ciascuna libera dal vincolo di massa costante, in quanto è solo la massa totale di tutte le parti che non deve subire variazioni. La fig. 6-1 illustra il tipo di sistema in considerazione.

Fig. 6-1

Fig. 6-2

Nella figura sono schematizzati due cilindri interconnessi per mezzo di una valvola parzialmente aperta, e si suppone che il gas contenuto sia trasferito dal cilindro A al cilindro B per mezzo dello spostamento dei pistoni. L'intero sistema è distinguibile in due parti o regioni, identificabili nei due cilindri. Si assume che le proprietà del gas siano uniformi in ciascun cilindro, ma differenti nei due cilindri. L'energia interna totale del sistema è allora espressa in ogni istante da

$$U^t = m_A U_A + m_B U_B$$

e la sua variazione in corrispondenza ad una trasformazione infinitesima in seno al sistema da

$$dU^t = d(m_A U_A + m_B U_B)$$

Gli scambi totali di calore e lavoro sono evidentemente

$$\delta Q = \delta Q_A + \delta Q_B \quad \text{e} \quad \delta W = \delta W_A + \delta W_B$$

Sostituendo le ultime tre espressioni nella (*6.1*) si ottiene

$$d(m_A U_A + m_B U_B) = \delta Q_A + \delta Q_B - (\delta W_A + \delta W_B)$$

Questa equazione è stata ricavata per un sistema costituito da due parti, come è quello di fig. 6-1. Nel caso invece di sistemi chiusi costituiti da un numero qualsiasi di parti interconnesse si ottiene l'espressione generale

$$\boxed{d\sum_R (mU) = \sum \delta Q - \sum \delta W} \qquad (6.3)$$

dove il simbolo $\sum_R$ indica una somma estesa a tutte le regioni del sistema. Poiché il differenziale di una somma coincide con la somma dei differenziali, la (*6.3*) può essere scritta anche

$$\boxed{\sum_R d(mU) = \sum \delta Q - \sum \delta W} \qquad (6.3a)$$

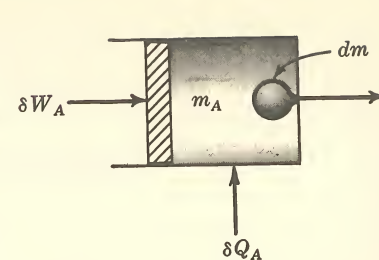
Il segno $\sum$ di sommatoria davanti a δQ e δW indica semplicemente che devono essere computati tutti i termini di scambio.

Esempio 6.1. Con riferimento alla trasformazione illustrata in fig. 6-1, sviluppare completamente il differenziale

$$dU^t = d(m_A U_A + m_B U_B)$$

e mettere in relazione ognuno dei termini risultanti con una particolare massa di gas del sistema.

Lo sviluppo del differenziale conduce a scrivere

$$dU^t = m_A\,dU_A + U_A\,dm_A + m_B\,dU_B + U_B\,dm_B \qquad (1)$$

In questa espressione dU_A e dU_B rappresentano le variazioni dell'energia interna specifica delle due porzioni di gas contenute nei cilindri A e B rispettivamente; analogamente dm_A e dm_B rappresentano le variazioni della massa di gas contenuta nei due cilindri. L'equazione, in sostanza, illustra il fatto che l'energia interna totale di una regione può variare o in seguito ad una varizione della quantità di materia contenuta nella regione, oppure in seguito ad una variazione delle proprietà fisiche vigenti nella regione.

Poiché la massa totale del sistema è costante, $dm_A + dm_B = 0$ e quindi

$$dm_B = -dm_A = dm \qquad (2)$$

dove dm rappresenta la quantità di gas che fluisce dal cilindro A al cilindro B durante la trasformazione infinitesima. Questa massa è evidenziata nella fig. 6-2, con riferimento alla sua posizione iniziale in seno al cilindro A.

Eseguendo in (*1*) le sostituzioni indicate dalla (*2*), si ottiene

$$dU^t = m_A\,dU_A + (U_B - U_A)\,dm + m_B\,dU_B$$

Quest'ultima equazione illustra un metodo alternativo per individuare i vari contributi alla variazione dell'energia interna totale del sistema. Essa distingue infatti diverse masse nel sistema: ciascuna di queste masse viene moltiplicata per la rispettiva variazione di energia interna specifica e i prodotti sono sommati per ottenere la variazione dell'energia interna totale. Così la quantità di gas contenuta nel cilindro A può essere idealmente divisa in due parti. La prima è la parte che rimane nel cilindro A anche dopo la trasformazione; essa ha massa m_A e subisce una variazione dU_A della sua energia interna specifica. La seconda è la massa infinitesima dm che, durante la trasformazione, fluisce dal cilindro A al cilindro B e che quindi subisce una variazione finita di energia interna $U_B - U_A$. Infine si identifica la massa di gas m_B che è inizialmente contenuta nel cilindro B e che ivi rimane, la quale subisce una variazione dU_B di energia interna. E' sempre possibile determinare la variazione di energia interna totale di un sistema chiuso attraverso un simile schema di suddivisione dei contributi.

L'integrazione della (*6.3*) fornisce immediatamente, per una trasformazione finita,

$$\Delta\sum_R (mU) = \sum Q - \sum W \qquad (6.4)$$

Tuttavia l'integrazione diretta non è sempre vantaggiosa poiché può condurre ad un'equazione in molte incognite. D'altra parte l'equazione differenziale originaria può essere riducibile ad una forma più semplice che, una volta integrata, può essere risolvibile in una sola incognita.

Risulta utile eliminare U nella (*6.3*), in modo da ottenere un'equazione di conservazione alternativa in termini dell'entalpia H, in quanto l'equazione così risultante è a volte di più agevole impiego. Poiché, per definizione, $H = U + PV$, si ha

$$d\sum_R (mH) = d\sum_R (mU) + d\sum_R (mPV)$$

E, combinando con la (*6.3*),

$$\boxed{d\sum_R (mH) = \sum \delta Q - \sum \delta W + d\sum_R (mPV)} \qquad (6.5)$$

Questa equazione risulta particolarmente utile se applicata a processi dove la pressione è costante in ogni regione del sistema (ma non necessariamente la stessa in tutte le regioni), poiché in questo caso gli ultimi due termini possono eliminarsi a vicenda. Ciò succede quando la trasformazione è tale che in ogni regione del sistema sono soddisfatte le condizioni di reversibilità meccanica (v. paragrafo 1.5). A queste *ipotesi* si deve far riferimento in ogni caso quando si tratta di valutare in pratica i termini di lavoro. Una volta introdotta l'ipotesi in discussione, ciascun termine di lavoro discende dalla (*1.2*), qui riscritta nella forma $\delta W = P\,d(mV)$. Se P è costante allora

$$\delta W = d(mPV) \quad \text{e} \quad \sum \delta W = \sum_R d(mPV) = d\sum_R (mPV)$$

Sostituendo nella (*6.5*), questa viene ridotta all'equazione particolarmente semplice

$$d\sum_R (mH) = \sum \delta Q \qquad (6.6)$$

Si è così generalizzato il risultato ottenuto nell'esempio 1.7 a proposito di una trasformazione a pressione costante e reversibile in senso meccanico, dove la pressione era uniforme in tutto il sistema. L'equazione (6.6) mostra che la variazione di entalpia totale per un sistema chiuso è uguale allo scambio termico, sotto le condizioni che la pressione sia costante in ogni regione del sistema, ma eventualmente differente da regione a regione, e che in ogni regione siano soddisfatte le condizioni di reversibilità meccanica. L'integrazione della (6.6) fornisce

$$\Delta \sum_R (mH) \quad = \quad \sum Q \tag{6.7}$$

o, in alternativa,

$$\sum_R \Delta(mH) \quad = \quad \sum Q \tag{6.7a}$$

Le equazioni finora trattate non contengono alcun termine relativo alle variazioni di energia potenziale o cinetica del fluido che si trasferisce da una regione all'altra del sistema. L'assenza di termini che tengano conto delle variazioni di energia potenziale gravitazionale del fluido che passa da una regione all'altra può essere giustificata solo se le differenze di quota fra le varie regioni sono trascurabili. Ciò si verifica quasi sempre in pratica. Se così fosse, la migliore strada da seguire consiste nel far riferimento all'equazione più generale (6.12), che sarà ricavata fra breve in questo stesso capitolo.

L'omissione dei termini di variazione dell'energia cinetica è fondata sul presupposto che le applicazioni del principio di conservazione dell'energia trattate in questo paragrafo facciamo riferimento a trasformazioni che hanno inizio e termine col fluido in stato di quiete. Pertanto non si ha alcuna variazione di energia cinetica e non è necessario alcun termine che ne tenga conto. Quando non sia verificato questo assunto occorre di nuovo ricorrere ad equazioni più generali

Esempio 6.2. Un metodo grossolano per misurare l'entalpia del vapor d'acqua contenuto in una condotta consiste nello spillare dalla condotta una certa quantità di vapore, la quale, attraverso un tubicino di collegamento, viene immessa in un recipiente pieno d'acqua. La massa del recipiente e del suo contenuto e la temperatura dell'acqua vengono misurate all'inizio e alla fine dell'operazione. La condensazione del vapore in seno all'acqua innalza la temperatura di quest'ultima.

Le precedenti equazioni dell'energia sono state scritte per un sistema a massa costante. E' perciò essenziale definire il sistema in modo che esso includa non solo l'acqua che si trova originariamente nel recipiente, ma anche il vapore nella condotta che verrà poi condensato dall'acqua del recipiente nel corso della trasformazione. Si può immaginare un pistone entro la condotta del vapore, in modo che il vapore risulti separato in due parti: quella che entrerà nel recipiente e quella che rimarrà nella condotta. L'intera operazione è schematizzata nella fig. 6-3.

Oltre al pistone nella condotta, viene immaginato anche un secondo pistone che separa l'acqua del recipiente dall'atmosfera. Sia l'aria atmosferica che il vapore nella condotta esercitano forze che agiscono sul sistema (nella figura esse sono indicate come pressioni, cioè forze distribuite su una superficie). Queste forze si spostano durante la trasformazione e quindi compiono un lavoro

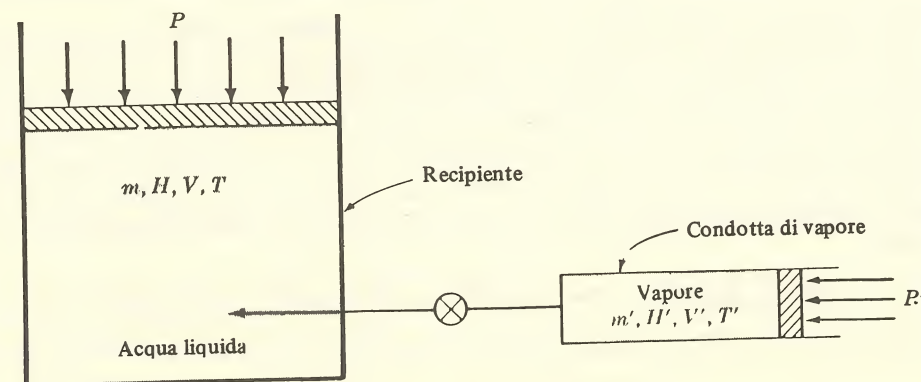



Fig. 6-3

La pressione P esercitata dall'aria atmosferica sull'acqua del recipiente si ritiene costante, ma le altre proprietà fisiche dell'acqua variano durante la trasformazione. Così la massa varia da m_1 a m_2, l'entalpia specifica da H_1 a H_2, il volume specifico da V_1 a V_2 e la temperatura da T_1 a T_2. Nella condotta del vapore, invece, le variabili intensive T', P', H', V' rimangono costanti. La massa di vapore che viene considerata come facente parte del sistema varia da un valore iniziale m' fino a zero. Da un bilancio di massa si ricava

$$m_2 - m_1 \;=\; m'$$

Poiché sia la pressione P del recipiente che la pressione P' nella condotta del vapore sono costanti, la (6.7) può essere usata, a condizione che si supponga la trasformazione reversibile in senso meccanico sia nel recipiente che nella condotta. In effetti non c'è scelta, poiché soltanto mediante questa ipotesi è possibile risolvere il problema. Inoltre, in assenza di ogni informazione sugli scambi termici, si assume che il recipiente e la condotta siano ben isolati e si pone $\Sigma Q = 0$. Pertanto la (6.7) diventa

$$\Delta \sum_R (mH) \;=\; 0$$

Le due regioni del sistema sono il recipiente e la condotta e quindi l'equazione precedente può essere esplicitata nella

$$\underbrace{m_2H_2}_{\sum_R \text{finale}} - \underbrace{(m_1H_1 + m'H')}_{\sum_R \text{iniziale}} \;=\; 0$$

da cui

$$H' \;=\; \frac{m_2H_2 - m_1H_1}{m'}$$

Si è detto subito che il metodo descritto è grossolano. Ciò in quanto le ipotesi che occorre fare per ricavare una risposta in molti casi non sono del tutto lecite. In particolare è impossibile impedire completamente gli scambi termici e per di più non c'è modo di determinarne l'entità.

Esempio 6.3. Un recipiente di $50(\text{ft})^3$ contiene $1000(\text{lb}_\text{m})$ di acqua liquida in equilibrio col suo vapore allo stato puro, il quale ultimo riempie la parte restante del recipiente, ad una temperatura di 212(°F) e ad 1(atm) di pressione assoluta. Nel recipiente devono essere immesse $1500(\text{lb}_\text{m})$ di acqua a 160(°F) prelevate da una condotta d'acqua in cui la pressione è leggermente superiore a quella atmosferica. Valutare la quantità di calore che deve essere trasferita al contenuto del recipiente durante questa trasformazione, se la temperatura e la pressione nel recipiente devono rimanere costanti.

Il sistema, che deve essere definito in modo da includere il contenuto iniziale del recipiente e l'acqua da aggiungervi nel corso del processo, è schematizzato in fig. 6-4.

Poiché il recipiente contiene sempre liquido e vapore in equilibrio a 212(°F) e 1(atm), le proprietà H_f, V_f del liquido e H_g, V_g del vapore sono le stesse all'inizio e alla fine della trasformazione. Le proprietà H' e V' dell'acqua liquida nella condotta sono anch'esse costanti. Quando il liquido viene aggiunto al recipiente, esso sostituisce parte del vapore inizialmente presente, il quale condensa. Così il recipiente, alla fine della trasformazione, contiene, nella fase liquida, tutte le $1000(\text{lb}_\text{m})$ di liquido inizialmente presenti. Queste $1000(\text{lb}_\text{m})$ di liquido so-

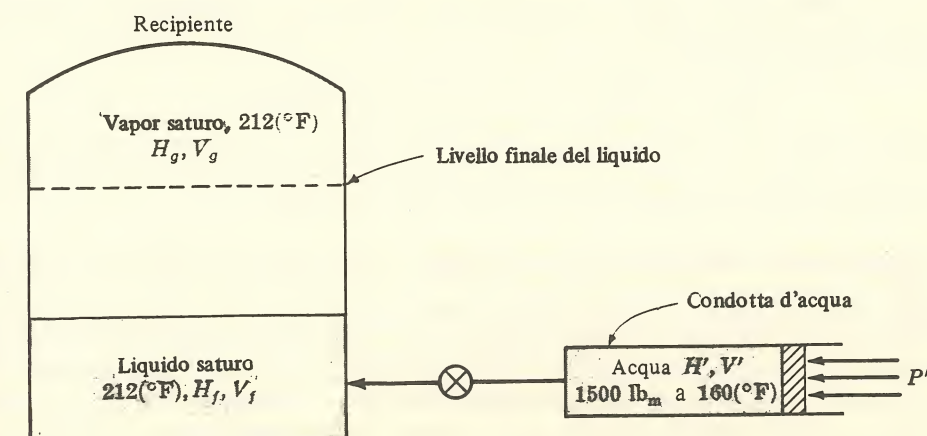



Fig. 6-4

no in condizioni di saturazione a 212(°F) sia all'inizio che alla fine della trasformazione, e quindi non subiscono variazioni nelle loro proprietà. Inoltre le 1500(lb$_m$) di liquido aggiunte al recipiente rimangono in fase liquida, ma subiscono una trasformazione dallo stato liquido a 160(°F) allo stato di liquido saturo a 212(°F). Infine il vapore che è condensato nel corso della trasformazione si ritrova, nello stato finale, aggiunto alla fase liquida del recipiente. Sia y(lb$_m$) la quantità di vapore condensato; durante la trasformazione tale quantità passa da uno stato di vapor saturo a 212(°F) ad uno stato di liquido saturo, sempre a 212(°F). La parte di vapore che non condensa rimane allo stato di vapore saturo a 212(°F) e quindi non subisce alcuna trasformazione.

Poiché la pressione è costante sia nel recipiente che nella condotta d'acqua, la (6.7) e la (6.7a) sono valide. Ambedue possono essere usate direttamente per ricavare $\sum Q$, in quanto ambedue indicano che $\sum Q$ è uguale alla variazione di entalpia totale del sistema. Tuttavia, durante la precedente descrizione della trasformazione, sono state identificate quattro diverse quantità di materia il cui insieme costituisce il sistema, e per ognuna di esse si sono precisate le trasformazioni subite. Ciò suggerisce che possa essere vantaggioso determinare la variazione dell'entalpia totale sommando le variazioni delle singole quantità di materia individuate, secondo il metodo illustrato nell'esempio 6.1.

Così dapprima si nota che la massa iniziale di 1000(lb$_m$) del liquido contenuto nel recipiente e la massa di vapore che non condensa non subiscono alcuna trasformazione e possono essere tralasciate nel computo. Le altre due masse in gioco sono le 1500(lb$_m$) di acqua aggiunte al recipiente e le y(lb$_m$) di vapore che condensa. Lo scambio termico è quindi uguale alla variazione di entalpia di queste due masse:

$$\sum Q = 1500(H_f - H') + y(H_f - H_g)$$

Dalle tabelle del vapor d'acqua si ricava

$$H_f = 180{,}16(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m}) \qquad H' = 127{,}96(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m}) \qquad H_g = 1150{,}5(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})$$

E quindi

$$\sum Q = 1500(180{,}16 - 127{,}96) + y(180{,}16 - 1150{,}5) = 78\,300 - 970{,}3\,y$$

Occorre ora determinare y. Ciò si può fare agevolmente notando che la somma delle variazioni di volume delle varie quantità di materia del sistema che sono state identificate in precedenza deve essere pari alla variazione del volume totale del sistema. La variazione del volume totale del sistema si identifica col volume delle 1500(lb$_m$) di acqua a 160(°F) che sono state aggiunte al recipiente. Pertanto la variazione del volume totale è negativa.

$$\sum (m\,\Delta V) = -1500V'$$

Le masse che subiscono una variazione di volume sono le stesse che subiscono una variazione di entalpia, quindi

$$1500(V_f - V') + y(V_f - V_g) = -1500V'$$

ovvero

$$1500V_f + y(V_f - V_g) = 0$$

Dalle tabelle del vapor d'acqua si ricava ancora

$$V_f = 0{,}01672(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m}) \qquad V_g = 26{,}80(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

e quindi

$$(1500)(0{,}01672) + y(0{,}01672 - 26{,}80) = 0 \qquad \text{o} \qquad y = 0{,}9364(\mathrm{lb_m})$$

Lo scambio termico totale risulta così

$$\sum Q = 78\,300 - (970{,}3)(0{,}9364) = 77\,390(\mathrm{Btu})$$

L'analisi di questo problema, condotta attraverso l'identificazione di diverse masse nel sistema, ha condotto ad una soluzione molto semplice. Se si fosse fatta la somma dei termini di entalpia relativi ad ogni regione, si sarebbe ottenuto lo stesso risultato, ma i calcoli sarebbero stati molto più lunghi.

6.2 EQUAZIONI DELL'ENERGIA PER SISTEMI APERTI IN REGIME STAZIONARIO

Si vogliono ora prendere in considerazione quei sistemi a cui si fa riferimento col termine di "sistemi aperti (o fluosistemi) in regime stazionario". Tali sistemi sono di primaria importanza nell'ingegneria poiché la produzione su scala industriale di prodotti materiali e di energia richiede l'impiego di processi funzionanti in maniera continua. Il termine fluosistema in regime stazionario implica il riferimento appunto ad un flusso continuo di materia attraverso un'apparecchiatura: la quantità di materia entrante è sempre esattamente bilanciata dalla quantità di materia uscente e quindi non vi è alcun accumulo di materia entro l'apparecchiatura. Inoltre le

condizioni in ogni punto entro il sistema sono stazionarie ovvero costanti nel tempo. In tal modo, in ogni punto del sistema le proprietà termodinamiche sono costanti; sebbene esse possano

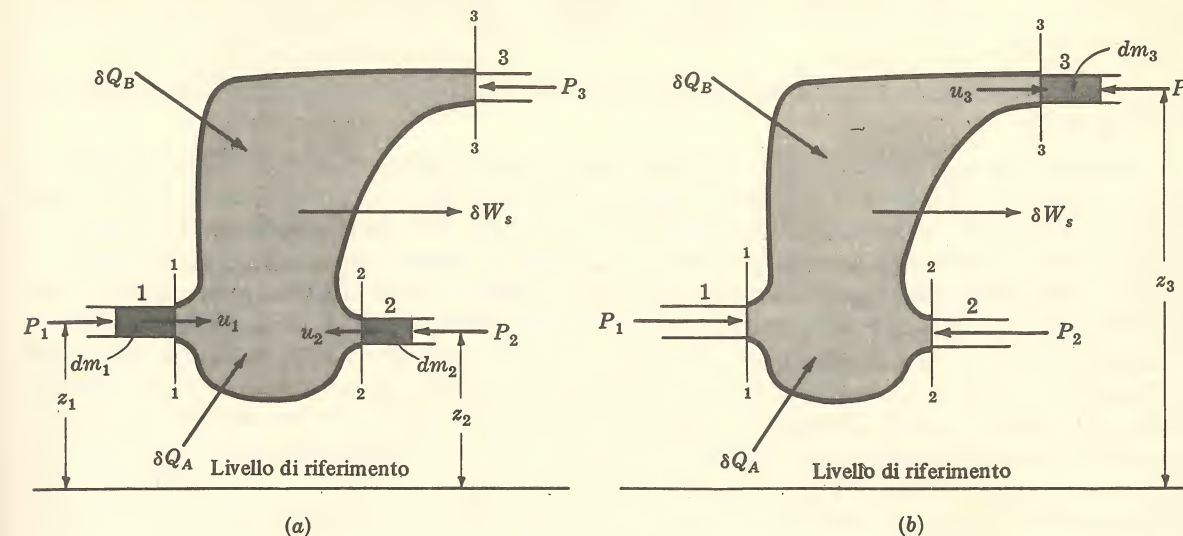



Fig. 6-5

variare da punto a punto, in un punto determinato esse non variano nel tempo.

Si consideri lo schema di fig. 6-5, che mostra una regione di spazio limitata dalle curve a tratto marcato e dai segmenti 1-1, 2-2, 3-3. Questa regione viene denominata *volume di controllo*. La materia contenuta nel volume di controllo è indicata con l'ombreggiatura chiara. In aggiunta, si riconoscono tre altre regioni di spazio che comunicano col volume di controllo: una alla sinistra di 1-1, un'altra alla destra di 2-2 e una terza alla destra di 3-3. Esse saranno chiamate regioni 1, 2 e 3 rispettivamente. Per il processo considerato, le regioni 1 e 2 contengono il fluido che sta entrando nel volume di controllo, mentre la regione 3 raccoglie il fluido che sta uscendo dal volume di controllo. Non vi è alcuna limitazione al numero delle entrate e delle uscite che interessano il volume di controllo: qui se ne sono considerate tre in totale a titolo di esempio.

Il *sistema* viene ora definito in modo da includere non solo il fluido contenuto inizialmente nel volume di controllo, ma anche tutto il fluido che entrerà nel volume di controllo durante un intervallo di tempo arbitrario. Così la configurazione iniziale del *sistema*, che è mostrata in fig. 6-5(*a*), include le masse dm_1 e dm_2 che dovranno entrare nel volume di controllo nel corso di un intervallo differenziale di tempo. La configurazione finale del sistema dopo che è trascorso il tempo $d\tau$ è mostrata in fig. 6-5(*b*); ivi le regioni 1 e 2 non contengono più le masse dm_1 e dm_2, mentre la massa dm_3 si è raccolta nella regione 3. Poiché il processo considerato è in regime stazionario, la massa contenuta nel volume di controllo è costante, e quindi

$$dm_3 = dm_1 + dm_2$$

Si ritiene ora che nelle regioni 1, 2 e 3 il fluido abbia proprietà uguali a quelle che si possono misurare sulle sezioni 1-1, 2-2 e 3-3 rispettivamente. Fra queste proprietà vanno annoverate una velocità u e una quota z rispetto ad un piano di riferimento, oltre alle proprietà termodinamiche: le masse in esame possiedono energia cinetica ed energia potenziale gravitazionale oltre che energia interna, e quindi un'equazione dell'energia per sistemi aperti in regime stazionario deve contenere i termini relativi a ciascuna di queste forme di energia.

Come si è visto nel paragrafo 1.6, l'energia cinetica di una massa m è

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c}$$

dove u è la velocità e g_c è la costante dimensionale discussa nel paragrafo 1.1 ed introdotta per

permettere l'uso di un qualsiasi insieme autoconsistente di unità di misura. L'energia potenziale gravitazionale di una massa m è poi

$$E_P = \frac{mzg}{g_c}$$

dove z è la quota rispetto ad un livello di riferimento scelto arbitrariamente e g è l'accelerazione di gravità locale.

A questo punto è ormai possibile scrivere l'equazione di bilancio energetico per i sistemi aperti in regime stazionario. Si noti che il sistema in esame è stato definito in modo tale che esso racchiude una massa costante, somma della massa contenuta nel volume di controllo e della massa che deve entrare nell'intervallo di tempo considerato. Si può quindi applicare il primo principio nella forma già ricavata in precedenza, alla condizione però di aggiungere i termini che tengono conto delle variazioni di energia cinetica e potenziale. L'equazione (*6.4*) indica una sommatoria estesa a tutte le regioni del sistema, e la regione più estesa è ora il volume di controllo. Tuttavia la massa di fluido contenuta nel volume di controllo e le proprietà di tale fluido non variano nel tempo. Quindi i termini che tengono conto dell'energia di questa regione si eliminano a vicenda in ogni equazione di bilancio, e possono essere omessi fin dall'inizio. Le regioni che devono invece essere prese in considerazione sono quelle indicate con 1, 2 e 3 nella fig. 6-5, ove, nell'intervallo di tempo $d\tau$ richiesto affinché il sistema muti la sua configurazione da quella di fig. 6-5(*a*) a quella di fig. 6-5(*b*), entrano od escono soltanto quantità differenziali di materia. Applicando la (*6.4*) a questa trasformazione e aggiungendo i termini di energia cinetica e potenziale, si ha

$$\Delta\sum_R (U\,dm) + \Delta\sum_R \left(\frac{u^2\,dm}{2g_c}\right) + \Delta\sum_R \left(\frac{zg\,dm}{g_c}\right) = \sum \delta Q - \sum \delta W$$

Il termine di energia interna, una volta esplicitato, diventa

$$\Delta\sum_R (U\,dm) = U_3\,dm_3 - U_1\,dm_1 - U_2\,dm_2$$

Questo risultato può essere espresso più semplicemente scrivendo

$$\Delta\sum_R (U\,dm) = \sum (U\,dm)_{\text{uscenti}} - \sum (U\,dm)_{\text{entranti}} = \Delta(U\,dm)_{\text{correnti}}$$

I termini di energia cinetica e potenziale possono essere espressi in modo analogo. In definitiva l'equazione di bilancio energetico può essere scritta

$$\Delta(U\,dm)_{\text{correnti}} + \Delta\left(\frac{u^2\,dm}{2g_c}\right)_{\text{correnti}} + \Delta\left(\frac{zg\,dm}{g_c}\right)_{\text{correnti}} = \sum \delta Q - \sum \delta W$$

dove Δ denota una differenza fatta fra le correnti in uscita e le correnti in entrata.

Il termine $\Sigma\,\delta Q$ include tutti gli scambi termici subiti dal sistema. Per l'esempio di fig. 6-5 esso vale $\delta Q_A + \delta Q_B$. Il termine $\Sigma\,\delta W$ include quantità di lavoro di due specie: quella indicata in fig. 6-5 e designata δW_s rappresenta il *lavoro utile*, cioè il lavoro trasmesso attraverso il contorno del sistema per mezzo di un albero motore rotativo o alternativo. Le altre quantità di lavoro sono del tipo già considerato altrove, che risultano dall'azione delle pressioni esterne nelle regioni 1, 2 e 3 sui contorni mobili del sistema. Così, per il processo di fig. 6-5, e se si assume che le regioni 1, 2, 3 siano in condizioni di reversibilità meccanica,

$$\sum \delta W = P_3V_3\,dm_3 - P_1V_1\,dm_1 - P_2V_2\,dm_2 + \delta W_s = \Delta(PV\,dm)_{\text{correnti}} + \delta W_s$$

Sostituendo nell'equazione dell'energia e semplificando si ottiene

$$\Delta(U\,dm)_{\text{correnti}} + \Delta(PV\,dm)_{\text{correnti}} + \Delta\left(\frac{u^2\,dm}{2g_c}\right)_{\text{correnti}} + \Delta\left(\frac{zg\,dm}{g_c}\right)_{\text{correnti}} = \sum \delta Q - \delta W_s$$

Quest'ultima equazione può essere scritta più semplicemente, dopo aver raccolto il fattore dm, nella forma

$$\Delta\left[\left(U + PV + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)dm\right]_{\text{correnti}} = \sum \delta Q - \delta W_s$$

Infine, ricordando la definizione $H = U + PV$, si ha

$$\Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)dm\right]_{\text{correnti}} = \sum \delta Q - \delta W_s \qquad (6.8)$$

L'equazione (*6.8*) esprime il bilancio energetico per un sistema aperto in regime stazionario e fa riferimento ad un intervallo infinitesimo $d\tau$. Dividendo i membri dell'equazione per $d\tau$ ed indicando le varie portate con

$$\dot{m} \equiv \frac{dm}{d\tau} \qquad \dot{Q} \equiv \frac{\delta Q}{d\tau} \qquad \dot{W}_s \equiv \frac{\delta W_s}{d\tau}$$

si ha

$$\Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)\dot{m}\right]_{\text{correnti}} = \sum \dot{Q} - \dot{W}_s \qquad (6.9)$$

in cui il bilancio energetico è espresso in termini di portate, le quali, in regime permanente, sono tutte costanti.

Molto spesso si fa uso di una espressione particolare dell'equazione (*6.9*). Se nel volume di controllo entra una sola corrente e da esso esce una sola corrente, allora $\dot{m}$ deve essere la stessa sia per la corrente in entrata che per la corrente in uscita, e la (*6.9*) si semplifica nella

$$\Delta\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)\dot{m} = \sum \dot{Q} - \dot{W}_s \qquad (6.10)$$

Dividendo per $\dot{m}$ si ha

$$\Delta\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right) = \frac{\Sigma\dot{Q}}{\dot{m}} - \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} = \sum Q - W_s$$

ovvero

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) = \sum Q - W_s \qquad (6.11)$$

dove ora ciascun termine si riferisce all'*unità di massa del fluido* che attraversa il volume di controllo. Tutti i termini di questa equazione, come del resto quelli di tutte le equazioni che compaiono in questo capitolo, devono essere espressi nelle stesse unità di misura.

Esempio 6.4. Si deve mescolare in continuo una corrente di vapor d'acqua saturo a 50(psia) con una corrente di acqua a 60(°F), per produrre 500(lb$_m$)/(min) di acqua calda a 180(°F). Tutti i tubi di entrata e di uscita dell'apparecchiatura di mescolamento hanno un diametro interno di 2(in). Quale portata di vapore occorre alimentare al sistema?

Per risolvere questo problema può essere impiegata l'equazione (*6.9*). Evidentemente $\dot{W}_s = 0$, ed inoltre si supporrà che l'apparecchiatura sia isolata, in modo che si abbia $\Sigma\dot{Q} = 0$ con buona approssimazione. Presumibilmente poi, il sistema avrà dimensioni piuttosto ridotte, le quote dei punti di ingresso e di uscita saranno press'a poco uguali e i termini di energia potenziale potranno essere trascurati. La velocità dell'acqua calda in uscita è data da $u = \dot{m}V/A$, dove $\dot{m}$ vale 500(lb$_m$)/(min), V è il volume specifico dell'acqua a 180(°F) e $A = (\pi/4)D^2$. Dalle tabelle del vapor d'acqua si ricava $V = 0{,}01651$(ft)^3/(lb$_m$). Pertanto

$$u = \frac{500(\text{lb}_m)/(\text{min}) \times 0{,}01651(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)}{\frac{\pi}{4} \times \left(\frac{2}{12}\right)^2(\text{ft})^2 \times 60(\text{s})/(\text{min})} = 6{,}3(\text{ft})/(\text{s})$$

Da questo risultato è possibile calcolare l'energia cinetica della corrente d'acqua in uscita:

$$\frac{\dot{m}u^2}{2g_c} = \frac{500(\text{lb}_m)/(\text{min}) \times 6{,}3^2(\text{ft})^2/(\text{s})^2}{2 \times 32{,}174(\text{lb}_m)(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2} = 308(\text{ft}\cdot\text{lb}_f)/(\text{min}) \text{ ovvero } 0{,}396(\text{Btu})/(\text{min})$$

L'energia cinetica così calcolata è del tutto trascurabile rispetto alle variazioni di energia che si stanno considerando. [Si noti che nel processo in esame viene innalzata da 60 a 180(°F) la temperatura di circa 500(lb_m) d'acqua al minuto. Questa trasformazione richiede circa 60.000(Btu).] Si possono dunque trascurare i termini di energia cinetica relativi alle due correnti d'acqua in entrata ed in uscita. Poiché non è ancora nota la portata del vapore in entrata, si trascurerà per il momento anche il relativo termine di energia cinetica. Si potrà vedere in seguito se ciò è o no accettabile. L'equazione (*6.9*) si riduce dunque a

$$H_3\dot{m}_3 - H_2\dot{m}_2 - H_1\dot{m}_1 = 0$$

dove l'indice 3 si riferisce alla corrente in uscita, l'indice 2 all'acqua entrante e l'indice 1 al vapore entrante.

Dalle tabelle del vapore:

$$H_1 = 1174{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad H_2 = 28{,}08(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad H_3 = 147{,}99(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Inoltre $\dot{m}_3 = 500(\text{lb}_m)/(\text{min}) \qquad \dot{m}_2 = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 = 500 - \dot{m}_1$

Sostituendo nel bilancio energetico si ha

$$(147{,}99)(500) - (28{,}08)(500 - \dot{m}_1) - 1174{,}4\,\dot{m}_1 = 0 \quad \text{ovvero} \quad \dot{m}_1 = 52{,}30(\text{lb}_m)/(\text{min})$$

La velocità della corrente di vapore risulta

$$u_1 = \frac{\dot{m}_1 V_1}{(\pi/4)D^2} = \frac{52{,}30(\text{lb}_m)/(\text{min}) \times 8{,}518(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)}{\frac{\pi}{4} \times \left[\frac{2}{12}\right]^2 (\text{ft})^2 \times 60(\text{s})/(\text{min})} = 340(\text{ft})/(\text{s})$$

E la sua energia cinetica

$$\frac{\dot{m}_1 u_1^2}{2g_c} = \frac{52{,}30(\text{lb}_m)/(\text{min}) \times 340^2(\text{ft})^2/(\text{s})^2}{2 \times 32{,}174(\text{lb}_m)(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2} = 93\,960(\text{ft}\cdot\text{lb}_f)/(\text{min})$$

ovvero 120,8(Btu)/(min). Si può ora riscrivere il bilancio energetico per includervi anche il termine di energia cinetica della corrente di vapore:

$$(147{,}99)(500) - (28{,}08)(500 - \dot{m}_1) - 1174{,}4\,\dot{m}_1 - 120{,}8 = 0$$

$$\dot{m}_1 = 52{,}20(\text{lb}_m)/(\text{min})$$

La considerazione del termine di energia cinetica provoca dunque una variazione del risultato finale che è minore dello 0,2%.

Nell'esempio precedente, come in molti altri casi, i termini di energia cinetica non sono significativi, nonostante si abbia a che fare con correnti in fase vapore a velocità piuttosto elevata. Naturalmente, quando le variazioni di energia cinetica sono l'obiettivo o il risultato principale di un processo, i termini di energia cinetica sono invece importanti. Per esempio l'accelerazione di una corrente d'aria fino ad alta velocità in un tunnel a vento richiede un considerevole impiego di lavoro per produrre la richiesta variazione di energia cinetica. Nel calcolo del lavoro impiegato, ben difficilmente si potrebbero omettere i termini di energia cinetica nel bilancio energetico. Analoghi commenti a livello generale possono farsi per quanto riguarda l'energia potenziale gravitazionale. I termini relativi sono spesso del tutto trascurabili; tuttavia il lavoro prodotto in un impianto idroelettrico dipende direttamente dalle variazioni di quota dell'acqua che fluisce attraverso l'impianto, e quindi i termini di energia potenziale sono di primaria importanza nel bilancio energetico.

6.3 FORMULAZIONE GENERALE DELL'EQUAZIONE DELL'ENERGIA

Nel ricavare l'equazione di bilancio energetico per i sistemi aperti in regime stazionario, si è ritenuto utile introdurre il concetto di volume di controllo. Si è visto che l'equazione di bilancio risultante mette in relazione le proprietà delle correnti in entrata ed in uscita dal volume di controllo con le quantità di calore e di lavoro scambiate attraverso il contorno del volume di controllo. E' possibile estendere ora l'uso di questo concetto e prendere in considerazione anche i fluosistemi in regime vario. Il volume di controllo è ancora una porzione di spazio delimitata da una superficie di contorno, tuttavia tale contorno può essere mobile, in modo da permettere

un'espansione o una contrazione del volume di controllo. Inoltre non è più necessario che la massa contenuta nel volume di controllo sia costante. Vengono ora considerate condizioni transitorie, in cui le portate e le proprietà del fluido variano nel tempo. Nel corso di un intervallo infinitesimo di tempo $d\tau$, la quantità di materia che entra nel volume di controllo può essere diversa dalla quantità di materia che esce dal volume di controllo; la differenza deve evidentemente essere considerata in termini di accumulo o di diminuzione della massa contenuta nel volume di controllo. Analogamente la differenza fra l'energia trasportata dalle correnti in entrata e in uscita dal volume di controllo non può più essere messa in relazione soltanto con gli scambi di lavoro e calore, in quanto entro il volume di controllo si può avere un accumulo o una diminuzione di energia. La situazione viene descritta con precisione in questi termini: l'energia che attraversa il contorno del volume di controllo sotto forma di scambi di calore e di lavoro $\Sigma\,\delta Q - \Sigma\,\delta W$ deve essere uguale alla variazione di energia subita dalla materia contenuta nel volume di controllo stesso, aumentata della quantità di energia trasportata al netto dalle correnti in entrata e in uscita. La variazione di energia della massa contenuta nel volume di controllo è $d(mU)_{\text{volume di controllo}}$, mentre l'energia trasportata al netto dalle correnti è, secondo la (*6.8*),

$$\Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)dm\right]_{\text{correnti}}$$

L'equazione di bilancio energetico diventa quindi

$$d(mU)_{\substack{\text{volume di}\\\text{controllo}}} + \Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)dm\right]_{\text{correnti}} = \sum \delta Q - \sum \delta W \qquad (6.12)$$

Il termine di lavoro $\Sigma\,\delta W$ include il lavoro utile, ma può anche includere un termine relativo al lavoro risultante dall'espansione o dalla contrazione del volume di controllo. L'equazione presuppone che il volume di controllo sia in quiete e richiede che z sia misurata a partire da un piano orizzontale che passa per il baricentro del volume di controllo.

L'equazione (*6.12*) è l'espressione più generale di bilancio energetico considerata in questo testo. Essa ha ancora alcune limitazioni: per esempio essa suppone che non si abbiano variazioni dell'energia cinetica e potenziale del volume di controllo. In effetti, per la grande maggioranza delle applicazioni pratiche, si può supporre che il volume di controllo subisca soltanto variazioni di energia interna. In ogni modo non è affatto conveniente cercare di scrivere un'unica equazione di bilancio energetico, valida per qualunque caso possibile. L'unica guida sicura, quando sorgono complicazioni, è far rigoroso e diretto riferimento alla legge di conservazione dell'energia, la quale è la base di ogni bilancio energetico. Si può rilevare che la (*6.12*) si riduce alla (*6.8*) per fluosistemi in stato stazionario. [Il primo termine della (*6.12*) è allora nullo, e $\Sigma\,\delta W$ coincide col lavoro utile δW_s]. Per un sistema chiuso, in cui il volume di controllo contiene l'intero sistema, $dm = 0$ e la (*6.12*) si riduce a

$$d(mU) = \delta Q - \delta W$$

Se il sistema contiene diverse regioni, occorre sommare i termini di energia interna di tutte le regioni:

$$\sum_R d(mU) = \sum \delta Q - \sum \delta W$$

la quale coincide con la (*6.3a*).

Esempio 6.5. Rielaborare l'esempio 6.3 applicando l'equazione (*6.12*).

Si assume che il recipiente coincida col volume di controllo. Non si ha alcun lavoro utile, né lavoro di espansione, quindi $\Sigma\,\delta W = 0$. Si ha inoltre un'unica corrente, che *entra* nel volume di controllo, quindi il termine che nella (*6.12*) tiene conto dei contributi energetici delle correnti si riduce a

$$\Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)dm\right]_{\text{correnti}} = -\left(H' + \frac{u'^2}{2g_c} + \frac{z'g}{g_c}\right)dm'$$

La quota z' si può porre uguale a zero poiché la condotta d'acqua e il recipiente sono essenzialmente allo stesso livello. Sul valore di u' non si hanno informazioni e pertanto si può solo presumere che esso sia sufficientemente

piccolo da rendere trascurabile il contributo del termine di energia cinetica, la quale ipotesi è equivalente all'ipotesi tacita fatta nell'esempio 6.3 sulla reversibilità meccanica della trasformazione che avviene nella condotta di acqua; quest'ultima ipotesi è poi a sua volta implicita nella (*6.7*) o in ogni equazione equivalente. La (*6.12*) si riscrive dunque

$$\sum \delta Q = d(mU)_{\text{rec.}} - H'\, dm'$$

Occorre ora integrare questa equazione all'intera trasformazione: poiché H' è costante risulta

$$\sum Q = \Delta(mU)_{\text{rec.}} - m'H'$$

Dalla definizione di entalpia

$$\Delta(mU)_{\text{rec.}} = \Delta(mH)_{\text{rec.}} - \Delta(PmV)_{\text{rec.}}$$

D'altro canto sia il volume del recipiente $(mV)_{\text{rec.}}$ che la pressione nel recipiente sono costanti, e quindi $\Delta(PmV)_{\text{rec.}} = 0$. Risulta dunque

$$\sum Q = \Delta(mH)_{\text{rec.}} - m'H'$$

L'equazione ricavata esprime che, per il processo in esame, lo scambio di calore è uguale alla variazione totale di entalpia causata dalla trasformazione. Su questa stessa considerazione era basata la soluzione data in precedenza a questo stesso problema.

Evidentemente le equazioni di bilancio energetico possono essere considerate e manipolate da più punti di vista: spesso problemi differenti richiedono, ai fini di una rapida soluzione, impostazioni diverse dei bilanci energetici. Va ricordato comunque che nessuna formula può sostituire completamente la profonda comprensione del significato del principio di conservazione della energia.

L'equazione (*6.12*) può essere scritta in termini di portate dividendone i membri per $d\tau$:

$$\frac{d(mU)_{\substack{\text{volume di}\\ \text{controllo}}}}{d\tau} + \Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)\dot{m}\right]_{\text{correnti}} = \sum \dot{Q} - \sum \dot{W}$$

Questa equazione è valida in ogni istante di un processo in cui le condizioni e le portate cambiano continuamente. E' poi possibile ottenere anche altre formulazioni diverse dell'equazione: per esempio, moltiplicando per $d\tau$ ed integrando all'intervallo finito di tempo a zero a τ, si ottiene

$$\Delta(mU)_{\substack{\text{volume di}\\ \text{controllo}}} + \int_0^{\tau} \Delta\left[\left(H + \frac{u^2}{2g_c} + \frac{zg}{g_c}\right)\dot{m}\right]_{\text{correnti}} d\tau = \sum Q - \sum W$$

L'integrale può essere valutato solo se i vari termini dell'integrando sono noti come funzioni del tempo. Sono dunque necessarie informazioni dettagliate sull'andamento del processo nel corso del tempo.

6.4 APPLICAZIONE DEL SECONDO PRINCIPIO AI SISTEMI APERTI

Nella precedente trattazione delle equazioni di bilancio energetico, si è implicitamente assunto che l'energia si conservi in tutte le trasformazioni possibili, avvengano esse in sistemi aperti o chiusi. In altre parole si è estesa la validità del primo principio della termodinamica fino a considerare tutti i casi possibili. Si intraprenderà ora lo stesso studio generalizzato nei confronti del secondo principio, assumendo che esso sia una legge di natura universalmente valida, e applicabile indifferentemente a trasformazioni che avvengono in sistemi aperti o chiusi.

D'altro canto, nei confronti dei sistemi aperti (fluosistemi), occorre fare qualche ulteriore considerazione, in quanto tali sistemi sono necessariamente collegati a gradienti di pressione in seno al fluido. Inoltre, in seno al fluido che attraversa un sistema aperto, possono esistere gradienti di temperatura, di velocità e anche di concentrazione. Così, a differenza di quanto accade per i sistemi chiusi caratterizzati da proprietà uniformi, quando si hanno scambi di materia fra il sistema e l'esterno, si incontrano nel sistema, cioè nel volume di controllo, distribuzioni non uniformi delle proprietà, ed è quindi necessario attribuire le proprietà ai singoli punti materiali del fluido. Si suppone pertanto che le proprietà intensive (densità, entalpia specifica, entropia specifica, ecc.) di un punto del fluido siano determinate esclusivamente dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione vigenti in quel punto, e che non siano influenzate dall'esistenza di gradienti delle proprietà termodinamiche nel punto. Inoltre si suppone che il fluido possieda in quel punto un insieme di proprietà intensive esattamente uguali a quelle che avrebbe se l'intero sistema fosse uniforme e fosse in equilibrio alla stessa temperatura, pressione e composizione vigenti in quel punto. Implicitamente si ritiene dunque che l'equazione di stato del fluido sia localmente ed istantaneamente valida in ogni punto del sistema e che si possa fare ricorso al concetto di *stato locale*. Tale concetto è indipendente dai concetti di equilibrio e di reversibilità, e semplicemente asserisce che una porzione di fluido di massa arbitraria esiste in uno stato termodinamico definito fintantoché essa presenta un insieme di proprietà identificabili. L'esperienza dimostra che l'uso del concetto di stato locale porta a risultati che sono in accordo, a tutti gli effetti pratici, con l'osservazione diretta. Il concetto è quindi universalmente accettato ed impiegato; nel peggiore dei casi esso costituisce un'accettabile approssimazione.

Flussi adiabatici reversibili.

Il moto di un fluido reale è un processo intrinsecamente irreversibile, a causa della dissipazione viscosa che accompagna inevitabilmente il flusso. Tuttavia si può immaginare una situazione *limite* di flusso reversibile, in cui l'entropia totale è costante. L'applicazione di questo concetto sarà meglio illustrata per mezzo di alcuni esempi.

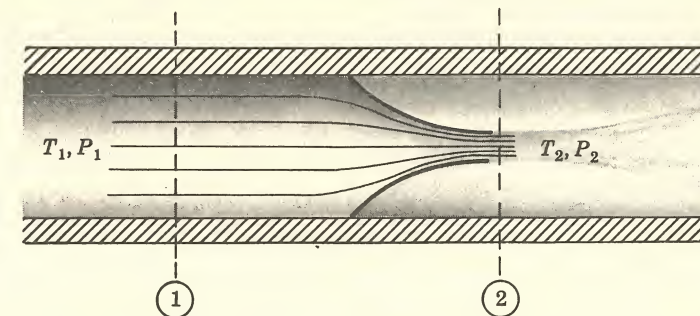



Fig. 6-6

Esempio 6.6. Si consideri il flusso stazionario di un fluido attraverso un ugello, con riferimento alla fig. 6-6. Si vuol considerare la trasformazione di stato che il fluido subisce nel passare, sotto l'influenza della differenza di pressione $P_1 - P_2$, dalla sezione 1 vicina all'entrata dell'ugello alla sezione 2 di uscita dall'ugello. L'equazione di bilancio energetico applicabile a questa trasformazione in regime stazionario è la (*6.11*):

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) = \sum Q - W_s$$

Nel caso in esame il termine di energia potenziale può essere tralasciato poiché la variazione di quota da 1 a 2 è nulla. Anche W_s è nullo, in quanto il fluido non compie alcun lavoro utile. Inoltre si farà un'ipotesi nei confronti dello scambio di calore ΣQ fra il volume di controllo (contenuto nella regione delimitata dalle sezioni 1 e 2) e l'esterno. Lo scopo della trasformazione non è certamente quello di realizzare uno scambio termico, e quindi si provvede di solito a minimizzare lo scambio con un buon isolamento. In secondo luogo, la quantità di calore che potrebbe essere scambiata dall'unità di massa del fluido che scorre attraverso il volume di controllo è comunque molto piccola, poiché nell'ugello si realizza una velocità elevata e la superficie disponibile agli scambi termici è piccola. In definitiva si assume che il processo sia adiabatico, il che consente di scrivere

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} = 0$$

ovvero

$$\frac{u_2^2 - u_1^2}{2g_c} = -(H_2 - H_1) \tag{6.13}$$

Questa equazione afferma che la variazione di velocità che si realizza in un ugello adibatico è direttamente collegata alla variazione di entalpia del fluido. Supponendo note le condizioni iniziali P_1, T_1 e u_1 e la pressione di uscita P_2, l'obiettivo sarebbe la determinazione delle condizioni di uscita T_2 e u_2. In generale tuttavia occorre conoscere T_2 per calcolare H_2 e H_2 per calcolare u_2, e pertanto l'equazione di bilancio energetico da sola non è sufficiente per completare il calcolo intrapreso. D'altra parte, se si considera il caso limite di flusso reversibile

(espansione reversibile del fluido attraverso l'ugello), è possibile scrivere un'altra equazione, cioè $S_2 = S_1$, poiche per un processo adiabatico reversibile non può esservi alcuna variazione dell'entropia totale. Quest'ultima condizione può essere introdotta nel bilancio energetico

$$\frac{u_2^2 - u_1^2}{2g_c} = -(H_2 - H_1)_S \qquad (6.14)$$

come precisazione che la variazione di entalpia è esattamente quella che si ha in un'espansione ad entropia costante. L'assunto specifica la trasformazione subita dal fluido e consente, se sono disponibili alcuni dati sul fluido in esame, la determinazione della variazione di entalpia $(H_2 - H_1)_S$. La velocità di uscita u_2 si ricava allora dalla (*6,14*). In un ugello accuratamente sagomato si possono raggiungere velocità molto prossime a quelle calcolate con la (*6.14*). Si noti comunque che il progetto della forma dell'ugello è influenzato da varie considerazioni, facenti capo alla meccanica dei fluidi, che sono completamente estranee agli scopi della termodinamica, la quale invece indica soltanto il risultato limite che si può raggiungere, senza per altro suggerire la maniera di realizzare tale risultato.

Esempio 6.7. L'espansione isoentropica di un fluido attraverso un ugello, discussa nell'esempio precedente, produce un aumento dell'energia cinetica del fluido. Il fluido, così accelerato, può ora colpire una paletta di turbina ed esercitare su di essa una forza che la ponga in movimento. Il fluido in tal modo compie lavoro sulla paletta a spese della sua energia cinetica. Il funzionamento delle turbine si basa su questo principio: viene realizzata una serie di ugelli e di palette in modo da espandere il fluido in diversi stadi e da convertire la energia cinetica in lavoro utile. Il risultato globale del processo è l'espansione di un fluido ad alta pressione fino ad una pressione bassa e la concomitante produzione di lavoro, piuttosto che di velocità elevate. Il processo è schematizzato in fig. 6-7. L'equazione di bilancio energetico (*6.11*) è di nuovo applicabile e, con riferimento alle sezioni 1 e 2, si riduce a

Fig. 6-7

$$\Delta H = \sum Q - W_s$$

dove il termine di energia potenziale è stato trascurato perché si hanno piccole variazioni di quota ed è stato trascurato anche il termine di energia cinetica perché la turbina di solito è progettata in modo che la velocità di ingresso e la velocità di uscita siano ambedue relativamente basse. Naturalmente sussiste la possibilità che la turbina scambi calore con l'esterno; tuttavia lo scopo del processo non consiste nello scambio termico, ma nella produzione di lavoro. Pertanto in ogni turbina ben progettata $\sum Q$ è del tutto trascurabile e il termine può essere omesso, riducendo l'equazione di bilancio a

$$W_s = -\Delta H \qquad (6.15)$$

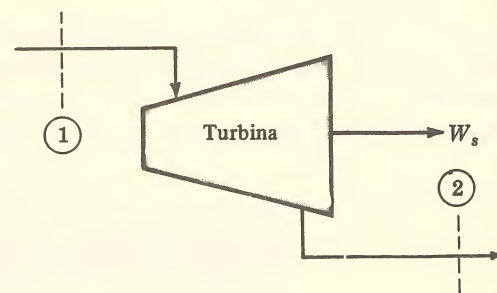
In conclusione il lavoro utile in una turbina è dato direttamente dalla variazione di entalpia del fluido che subisce l'espansione, e l'unico problema è la determinazione di ΔH. All'atto del progetto di una turbina sono di solito note le condizioni di ingresso (cioè le proprietà iniziali del fluido nella sezione 1) e la pressione di scarico P_2. Non è possibile valutare H_2 senza fissare un'altra proprietà del fluido allo scarico. Se la turbina opera in maniera reversibile oltre che adiabatica, cioè il processo è isoentropico, allora la proprietà nota è l'entropia $S_2 = S_1$ e, in questo caso, la (*6.15*) diventa

$$W_s = -(\Delta H)_S \qquad (6.16)$$

Il lavoro espresso dalla (*6.16*) è il lavoro utile limite o *massimo* che si può produrre per mezzo di una espansione adiabatica di un fluido da uno stato dato iniziale ad una data pressione finale. Le macchine reali producono una quantità di lavoro che è pari al 75% o all'80% del lavoro massimo. Si può allora definire un'efficienza di espansione

$$\eta = \frac{W_s\ (\text{reale})}{W_s\ (\text{isoentropico})}$$

I due termini di lavoro sono dati dalla (*6.15*) e dalla (*6.16*) rispettivamente, cioè $W_s(\text{reale}) = -\Delta H$ e $W_s(\text{isoentropico}) = -(\Delta H)_S$. Pertanto

$$\eta = \frac{\Delta H}{(\Delta H)_S}$$

dove ΔH è la variazione reale di entalpia subita dal fluido che attraversa la turbina. I due processi, quello reale e quello reversibile, sono rappresentati sul diagramma di Mollier nella fig. 6-8.

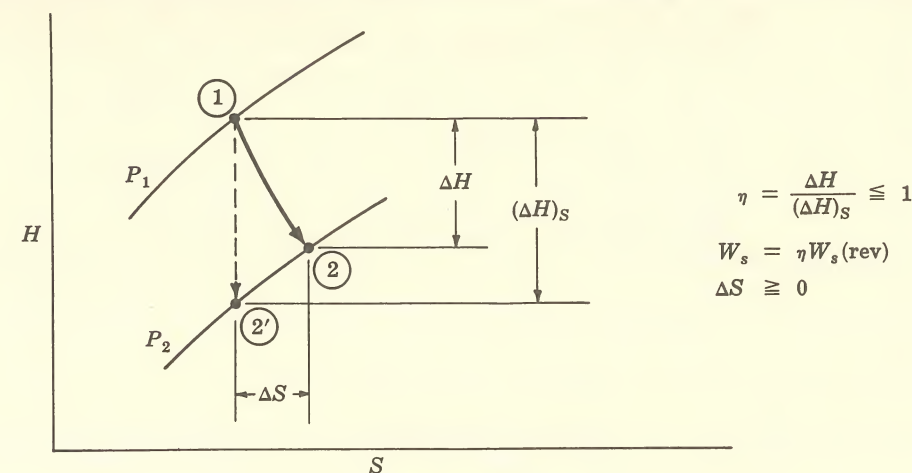



Fig. 6-8. Espansione

Il processo reversibile segue una linea verticale ad entropia costante a partire dal punto 1 ad elevata pressione P_1 fino al punto 2' alla pressione di scarico P_2. La linea che rappresenta il processo reale irreversibile parte sempre dal punto 1, ma procede verso il basso e *verso destra*, nella direzione che comporta un *aumento di entropia*. Infatti, per un processo adiabatico, l'entropia del fluido deve aumentare in seguito ad ogni irreversibilità. Il processo termina al punto 2 sull'isobara a P_2; tanto maggiore è l'irreversibilità del processo, tanto più questo punto cadrà verso destra sull'isobara a P_2, e l'efficienza η del processo sarà sempre più bassa.

Una compressione adiabatica, schematizzata in fig. 6-9, costituisce il processo inverso dell'espansione adiabatica, in quanto viene speso lavoro su di un fluido per innalzarne la pressione. Invero un processo reversibile di espansione adiabatica può essere realizzato invertendo il cammino di un processo reversibile di compressione adiabatica e viceversa. L'equazione di bilancio energetico è la stessa per i due processi, se si fanno le stesse ipotesi sull'entità trascurabile delle variazioni di energia cinetica e potenziale. Pertanto le equazioni (*6,15*) e (*6.16*) sono valide in ambedue i casi. Sussiste tuttavia una differenza: nel caso di una compressione adiabatica il lavoro reversibile è il *minimo* lavoro richiesto per comprimere un fluido dal suo stato iniziale ad una data pressione finale, mentre un processo irreversibile reale richiede un maggiore impiego di lavoro. L'efficienza della compressione viene dunque definita

Fig. 6-9

$$\eta = \frac{W_s(\text{isoentropico})}{W_s\ (\text{reale})}$$

ovvero

$$\eta = \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H}$$

Il processo di compressione adiabatica è rappresentato sul diagramma di Mollier nella fig. 6-10. La linea verticale da 1 a 2' rappresenta di nuovo il processo reversibile (isoentropico). Ora P_2 è la maggiore delle due pressioni e la linea che rappresenta il processo reale sale a partire dal punto 1 e va *verso destra* in direzione di un *aumento di entropia*. La figura mostra chiaramente che in questo caso $(\Delta H)_S$ costituisce il minimo aumento di entalpia possibile.

$$\eta = \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H} \leqq 1$$

$$W_s = \frac{W_s(\text{rev})}{\eta}$$

$$\Delta S \geqq 0$$

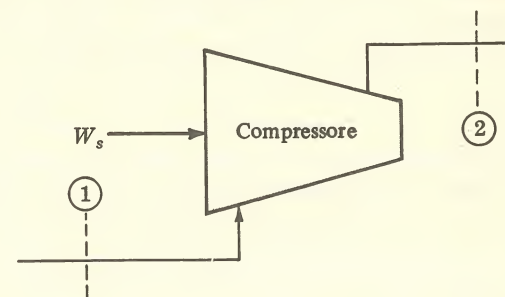
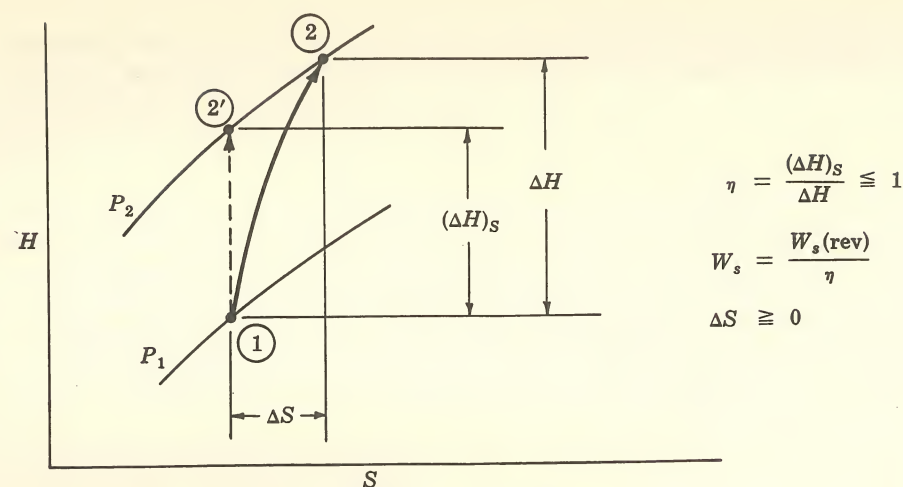



Fig. 6-10. Compressione

Processi di laminazione.

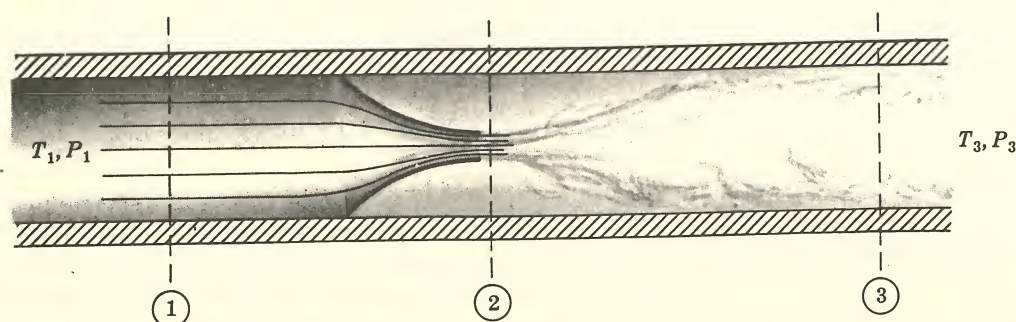
Con riferimento alla fig. 6-8, che rappresenta un processo di espansione adiabatica, si può notare che un possibile percorso dell'espansione è quello lungo la linea orizzontale verso destra, a partire dal punto 1. Tale linea rappresenta un processo di espansione adiabatica durante il quale non si ha alcuna variazione di entalpia. L'equazione (*6.15*) fornisce allora

$$W_s = -\Delta H = 0$$

La trasformazione in oggetto dunque avviene in maniera adiabatica, senza produzione di lavoro utile e senza variazioni di energia potenziale o cinetica; tutti i termini della (*6.11*), che costituisce l'equazione di bilancio energetico relativa ad un'unica corrente in regime stazionario, sono nulli e si può quindi dedurre, come conclusione significativa, che

$$\Delta H = 0$$

Il risultato fondamentale ottenuto nei processi di questo genere è una riduzione della pressione, risultato che viene realizzato ogni volta che un fluido scorre attraverso una strozzatura, ad esempio una valvola parzialmente chiusa o un setto poroso, senza incorrere in un aumento apprezzabile di energia cinetica. Il fenomeno è noto come *processo di laminazione* ed è intrinsecamente irreversibile. Né si può immaginare che esso sia reversibile in particolari condizioni, poiché, come si vede dalla fig. 6-8, ogni processo rappresentato da una linea orizzontale implica inevitabilmente un aumento dell'entropia del fluido.

La fig. 6-6 rappresenta un ugello e due sezioni di riferimento rispettivamente a monte dell'ugello e all'uscita dell'ugello; si può ora considerare una terza sezione a valle dell'ugello, come è indicato nella figura qui sotto. Il fluido che esce dall'ugello è dotato di elevata energia cinetica

e può essere impiegato per produrre lavoro; ma se esso non incontra alcuna apparecchiatura atta a produrre lavoro, e se il getto uscente dall'ugello semplicemente si scarica nel tubo a valle, allora esso genera, a valle dell'ugello, una forte turbolenza. In queste condizioni il flusso genera moti vorticosi, mentre il fluido si espande per riempire il tubo e dissipa la sua energia cinetica in seguito all'effetto smorzante della viscosità. Così l'energia cinetica è riconvertita in energia interna e il fluido attraversa la sezione 3 a bassa velocità, mentre la trasformazione globale da 1 a 3 è, a tutti gli effetti pratici, un processo di laminazione. La trasformazione da 1 a 2 può essere realizzata in maniera pressoché reversibile, ma ciò non è affatto possibile per la trasformazione da 2 a 3, e la trasformazione globale si traduce in un aumento di entropia.

Esempio 6.8. Quali variazioni di temperatura e di entropia si realizzano quando un gas perfetto subisce un processo di laminazione da 2(atm) a 1(atm)?

Per un processo di laminazione $\Delta H = 0$, e, per un gas perfetto, la (*1.15*) fornisce $dH = C_P\, dT$. Pertanto

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT = 0$$

L'integrale può essere nullo solo se T_2 è eguale a T_1. Dunque $\Delta T = 0$, e si giunge alla conclusione che non si ha alcuna variazione di temperatura quando un gas perfetto subisce un processo di laminazione.

La variazione di entropia di un gas perfetto è data dalla (*2.10*), la quale, se $T_2 = T_1$, si scrive

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Quindi, per $P_2 = 1(\text{atm})$ e $P_1 = 2(\text{atm})$,

$$\Delta S = -R \ln 0{,}5 = R \ln 2 = 0{,}69315\, R$$

Secondo principio e processi limite.

Per usare il secondo principio nei calcoli numerici occorre supporre che le trasformazioni siano reversibili, poiché altrimenti non sarebbe affatto possibile fare alcun calcolo. Si deve dunque far riferimento alle equazioni di bilancio energetico assieme al secondo principio espresso come $\Delta S_{\text{totale}} = 0$. Ogni calcolo condotto su queste basi consente la determinazione di valori limite, i quali rappresentano il miglio risultato che si può realizzare in pratica. Ogni processo reale sarà irreversibile e produrrà risultati meno buoni. L'analisi dei processi irreversibili sarà approfondita nel capitolo 8; per il momento si farà riferimento ai processi reversibili e si faranno alcuni esempi sul tipo di conclusioni che tale ipotesi permette di trarre.

Esempio 6.9. Un processo piuttosto complicato è stato progettato per rendere disponibile in continuo una certa quantità di calore alla temperatura di 500(°F). L'unica fonte di energia è costituita da vapor d'acqua saturo a 250(psia) ed è inoltre disponibile in abbondanza acqua a 70(°F) per il raffreddamento. Quanto calore può essere trasferito dal processo ad una sorgente a 500(°F) per ogni libbra di vapore condensata durante il processo?

Non è necessario conoscere in dettaglio come il processo sia realizzato in pratica, mentre occorre fare un paio di ipotesi fondamentali. Si suppone dunque che il vapore fluisca con continuità e che abbandoni il sistema dopo essere stato condensato e sottoraffreddato sino alla temperatura dell'acqua di raffreddamento. Le proprietà del vapore entrante e della condensa uscente sono ricavabili dalle tabelle del vapor d'acqua:

$$T_1 = 401(°\text{F}) \qquad T_2 = 70(°\text{F})$$

$$H_1 = 1202{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m}) \qquad H_2 = 38{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

$$S_1 = 1{,}5274(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})(\text{R}) \qquad S_2 = 0{,}0746(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})(\text{R})$$

Il secondo principio nega la possibilità che l'*unico* risultato del processo possa essere il trasferimento di calore dal vapore, ad una temperatura compresa fra 70 e 401(°F), alla sorgente a 500(°F). Tuttavia, avendo a disposizione dell'acqua di raffreddamento a 70(°F), si può supporre che i *due* risultati del processo siano il trasferimento di calore dal vapore alla sorgente a 500(°F) *e* il trasferimento di calore ad un'altra sorgente a 70(°F). In fig. 6-11 è data una rappresentazione schematica del processo.

Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale, l'equazione (*6.11*), scritta per il volume di controllo, diventa

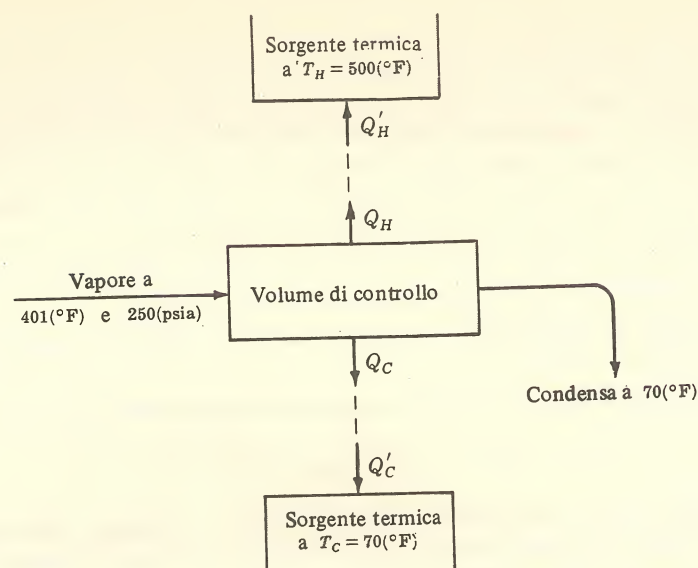



Fig. 6-11

$$\Delta H = \sum Q = Q_H + Q_C$$

Pertanto
$$Q_H + Q_C = 38{,}1 - 1202{,}1 = -1164{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Si applica ora il secondo principio, $\Delta S_{\text{totale}} = 0$. La variazione di entropia del vapore è semplicemente

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0{,}0746 - 1{,}5274 = -1{,}4528(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

La variazione di entropia della sorgente a 500(°F) è

$$\frac{Q'_H}{500 + 460}\ (\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

e la variazione di entropia della sorgente a 70(°F) è a sua volta

$$\frac{Q'_C}{70 + 460}\ (\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

La somma di queste tre variazioni di entropia è nulla. Inoltre Q_H e Q_C, considerati con riferimento al volume di controllo nel bilancio energetico, hanno segno opposto a Q'_H e Q'_C considerati con riferimento alle sorgenti nelle espressioni delle variazioni di entropia. Quindi, in termini di Q_H e Q_C, la variazione totale di entropia risulta

$$\Delta S_{\text{totale}} = -1{,}4528 - \frac{Q_H}{960} - \frac{Q_C}{530} = 0$$

L'equazione dell'energia e quest'ultima equazione costituiscono un sistema di due equazioni in due incognite da cui si possono ricavare Q_H e Q_C. Il risultato, con riferimento ad una libbra di vapore, è

$$Q_H = -879{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad Q_C = -284{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Il segno meno indica che le quantità di calore escono dal volume di controllo.

In ogni processo reale si dovrà trasferire una maggior quantità di calore alla sorgente fredda e una minor quantità alla sorgente calda. In tutti i casi, tranne in quello trattato di completa reversibilità, occorrerà poi conoscere, per risolvere il problema, i dettagli di funzionamento del processo.

6.5 EQUAZIONI DI BILANCIO DELL'ENERGIA MECCANICA

Si consideri il flusso stazionario di un fluido attraverso un volume di controllo in cui si abbia una sola entrata e una sola uscita. L'equazione di bilancio energetico che si applica in questo caso è la (*6.11*):

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) = \sum Q - W_s$$

Il differenziale dell'entalpia (*3.48*) fornisce

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

e, nel caso di trasformazione reversibile, si può porre TdS eguale a δQ. Pertanto

$$dH = \delta Q + V\,dP$$

Integrando

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \sum Q + \int_1^2 V\,dP$$

E sostituendo poi ΔH nell'equazione di bilancio energetico si ottiene

$$-W_s = \int_1^2 V\,dP + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right)$$

L'ipotesi di reversibilità è stata fatta proprio allo scopo di ricavare questa equazione. Tuttavia la natura viscosa dei fluidi reali si traduce in effetti di attrito che rendono il flusso intrinsecamente irreversibile. Pertanto l'equazione è valida solo per un fluido ideale non viscoso, mentre costituisce un'approssimazione per i fluidi reali. Nell'equazione va dunque aggiunto un termine per tener conto dell'energia meccanica dissipata nei fenomeni di attrito. L'equazione risultante è nota come bilancio dell'energia meccanica:

$$-W_s = \int_1^2 V\,dP + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) + \sum F \qquad (6.17)$$

dove ΣF è il termine di attrito. La determinazione di valori numerici di ΣF è un problema, tipico della meccanica dei fluidi e non della termodinamica, che non sarà trattato in questa sede.

La famosa equazione di Bernoulli è un caso particolare di bilancio dell'energia meccanica applicato ad un fluido non viscoso e incomprimibile ΣF

$$\int_1^2 V\,dP = V\Delta P = \frac{\Delta P}{\rho}$$

dove ρ è la densità del fluido. In tal caso risulta l'equazione di Bernoulli

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) = 0 \qquad (6.18)$$

Essa può anche essere scritta

$$\Delta\left[\frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2g_c} + z\left(\frac{g}{g_c}\right)\right] = 0$$

ovvero
$$\frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2g_c} + z\left(\frac{g}{g_c}\right) = \text{costante}$$

Il ristretto campo di validità dell'equazione di Bernoulli dovrebbe essere meditato attentamente.

PROBLEMI RISOLTI

EQUAZIONI DI BILANCIO ENERGETICO (paragrafi da 6.1 a 6.3)

6.1. Un recipiente rigido di 100(ft)³ contiene inizialmente una miscela di vapor d'acqua saturo e di acqua satura a 500(psia). Il 10% della massa totale è costituito da vapore. Dal recipiente viene spillata lentamente soltanto l'acqua finché la massa totale del contenuto del recipiente non si riduce a metà di quella iniziale. Nel corso del processo la temperatura all'interno del recipiente è mantenuta costante mediante trasferimento di calore dall'esterno. Quanto calore deve essere scambiato?

E' possibile calcolare subito la massa iniziale del contenuto del recipiente. Il volume totale del recipiente è la somma del volume del liquido e del vapore e quindi

$$V_{rec.} = m_f V_f + m_g V_g = 100(\text{ft})^3$$

Poiché il 10% della massa è costituito da vapore e il 90% da liquido, $m_f/m_g = 9$, e

$$V_{rec.} = 9m_g V_f + m_g V_g = m_g(9V_f + V_g) = 100(\text{ft})^3$$

Le tabelle del vapor d'acqua forniscono i valori

$$V_f = 0{,}01975(\text{ft})^3/(\text{lb}_m) \qquad V_g = 0{,}9283(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)$$

Pertanto $m_g[(9)(0{,}01975) + 0{,}9283] = 100$ ovvero $m_g = 90{,}41(\text{lb}_m)$

Questo valore rappresenta il 10% della massa totale e quindi $m_t = 904{,}1(\text{lb}_m)$, la massa di liquido saturo prelevata dal recipiente nel corso del processo sarà

$$m' = m_t/2 = 452{,}1(\text{lb}_m)$$

Poiché il recipiente è mantenuto a temperatura costante e contiene in ogni istante vapore e liquido saturi in equilibrio, anche la pressione rimarrà costante al valore di saturazione di 500(psia) e le proprietà specifiche delle fasi non varieranno. Varierà soltanto la massa delle due fasi presenti.

Se si identifica il recipiente col volume di controllo e si applica la (*6.12*), si ottiene

$$d(mU)_{rec.} + H_f\,dm' = \sum \delta Q$$

Si sono supposti trascurabili i termini di energia cinetica e potenziale e si è posto δW uguale a zero poiché non è coinvolto alcun lavoro. Inoltre vi è una sola corrente da prendere in esame, la quale *esce* dal volume di controllo e possiede l'entalpia H_f del liquido saturo. Poiché questa entalpia rimane costante nel corso del processo, l'integrazione dell'equazione di bilancio energetico fornisce

$$\Delta(mU)_{rec.} + H_f m' = Q$$

In questa equazione è conveniente esprimere U in termini di H. Poiché $U = H - PV$,

$$\Delta(mU)_{rec.} = \Delta(mH)_{rec.} - \Delta(mPV)_{rec.}$$

Ma P è costante e quindi

$$\Delta(mPV)_{rec.} = P\,\Delta(mV) = P\,\Delta V_{rec.} = 0$$

Si ha dunque che $\Delta(mU)_{rec.} = \Delta(mH)_{rec.}$

e il bilancio energetico può essere scritto

$$\Delta(mH)_{rec.} + H_f m' = Q$$

Dato che il recipiente contiene liquido saturo e vapor saturo sia all'inizio che alla fine del processo, la variazione dell'entalpia totale del contenuto del recipiente va scritta

$$\Delta(mH)_{rec.} = (m_{f_2}H_f - m_{f_1}H_f) + (m_{g_2}H_g - m_{g_1}H_g)$$

L'equazione di bilancio energetico diventa ora

$$H_g(m_{g_2} - m_{g_1}) - H_f(m_{f_1} - m_{f_2} - m') = Q$$

Da un bilancio di massa si ricava

$$m_{g_2} + m_{f_2} + m' = m_{g_1} + m_{f_1}$$

ovvero $m_{g_2} - m_{g_1} = m_{f_1} - m_{f_2} - m' \equiv y$

E il bilancio energetico si semplifica ulteriormente nella

$$Q = y(H_g - H_f) = yH_{fg}$$

Rimane ora soltanto da determinare y, cioè la massa del liquido vaporizzata entro il recipiente, in quanto H_{fg} è fornito direttamente dalle tabelle del vapor d'acqua in corrispondenza del vapor saturo a 500(psia). Alla determinazione di y si arriva notando che il volume del recipiente è costante, e pertanto

$$V_{rec.} = m_{f_1}V_f + m_{g_1}V_g = m_{f_2}V_f + m_{g_2}V_g$$

Si ricava $V_g(m_{g_1} - m_{g_2}) = V_f(m_{f_2} - m_{f_1})$

ovvero $V_g y = V_f(y + m')$

Risolvendo rispetto a y si ottiene

$$y = \frac{m'V_f}{V_g - V_f} = \frac{452{,}1 \times 0{,}01975}{0{,}9283 - 0{,}01975} = 9{,}828(\text{lb}_m)$$

Col valore fornito dalle tabelle $H_{fg} = 755{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$, l'equazione di bilancio energetico conduce al risultato finale

$$Q = yH_{fg} = 9{,}828(\text{lb}_m) \times 755{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m) = 7428(\text{Btu})$$

In questo procedimento piuttosto elaborato di soluzione, un'equazione di bilancio molto generale, la (*6.12*), è stata applicata ad un processo semplice. E' possibile d'altro canto ottenere lo stesso risultato con maggior rapidità ricorrendo ad un approccio iniziale differente. Si può immaginare che il liquido saturo che fluisce dal recipiente sia raccolto in un cilindro con pistone, come è indicato nella figura.

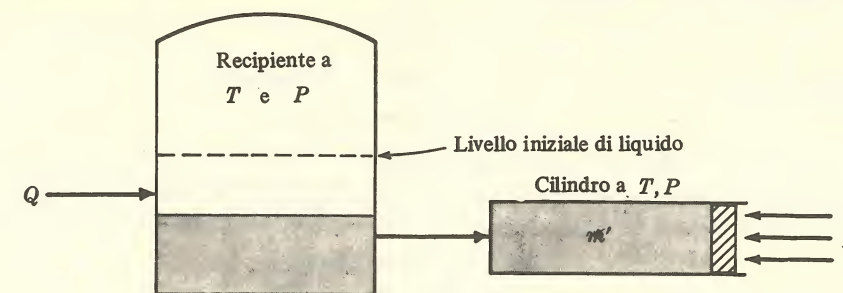



Fig. 6-12

Ciò che accade al liquido prelevato dal recipiente non è specificato e non può influire sul contenuto residuo del recipiente, quindi è possibile supporre che esso sia raccolto in maniera reversibile nel cilindro, sotto forma di liquido saturo alla T e P del recipiente. In tal modo la trasformazione è a pressione costante e avviene in un sistema chiuso, per cui lo scambio termico è uguale alla variazione di entalpia totale: $Q = \Delta H^t$. L'unica variazione di entalpia che si verifica è quella relativa alla vaporizzazione di $y(\text{lb}_m)$, e quindi

$$Q = yH_{fg}$$

Analogamente l'unica variazione di volume che si verifica nel sistema è quella relativa alla suddetta vaporizzazione. Si ha dunque $\Delta V^t = yV_{fg}$ e inoltre la variazione del volume totale è data anche, come è evidente, da $\Delta V^t = m'V_f$. In definitiva

$$y = \frac{m'V_f}{V_{fg}}$$

Le equazioni ora ricavate sono identiche a quelle ottenute in precedenza.

6.2. Un problema tipico che si può risolvere coi metodi esposti in questo capitolo riguarda il flusso di un gas o di un vapore da una sorgente a temperatura e pressione costanti entro un recipiente di volume noto, il quale si trova inizialmente ad una pressione più bassa di quella della sorgente. Per esempio un recipiente contenente aria ad una pressione P_1 e ad una temperatura T_1 può essere collegato ad una condotta d'aria compressa che fornisce aria di caratteristiche costanti T' e P'. Il recipiente si trova inizialmente isolato dalla condotta per mezzo di una valvola chiusa, e il problema consiste nella determinazione della quantità di gas che entra nel recipiente quando la valvola viene mantenuta aperta abbastanza a lungo da realizzare una trasformazione finita. Ricavare l'equazione generale di bilancio energetico valida per questo processo.

Si assume che il volume di controllo coincida col recipiente e si fa uso della *(6.12)*. Il processo è schematizzato nella fig. 6-13. Poiché si è in presenza di una sola corrente, la quale *entra* nel recipiente, la *(6.12)* diventa

$$d(mU)_{\text{rec.}} - \left(H' + \frac{u'^2}{2g_c} + \frac{z'g}{g_c}\right)dm' \;=\; \sum \delta Q - \sum \delta W$$

Inoltre nel processo è coinvolto un solo termine di scambio termico e nessun termine di lavoro; in assenza di informazioni dettagliate occorre poi supporre trascurabili i termini di energia cinetica e potenziale. L'equazione di bilancio energetico diventa quindi

$$d(mU)_{\text{rec.}} - H'\,dm' \;=\; \delta Q$$

Un bilancio di massa impone che $dm' = dm$, e quindi

$$d(mU)_{\text{rec.}} - H'\,dm \;=\; \delta Q$$

Fig. 6-13

Si può ora passare immediatamente all'integrazione, ricordando che H' è costante:

$$m_2U_2 - m_1U_1 - H'(m_2 - m_1) \;=\; Q$$

Riordinando si ha

$$m_2(U_2 - H') - m_1(U_1 - H') \;=\; Q \tag{1}$$

Questa equazione di bilancio energetico è applicabile in generale a processi del tipo di quello descritto. Le proprietà U_1, U_2 e H' sono proprietà specifiche, cioè riferite ad una massa unitaria del fluido. Qualche volta si rivela vantaggioso esprimere la *(1)* in termini di numeri di moli. Si ha allora

$$n_2(U_2 - H') - n_1(U_1 - H') \;=\; Q \tag{2}$$

dove U_1, U_2 e H' sono proprietà molari.

Se si suppone che il gas sia perfetto e che abbia calori specifici costanti, allora la *(2)* può essere ulteriormente manipolata nel modo seguente. Poiché

$$H' \;=\; U' + P'V' \;=\; U' + RT'$$

si può esplicitare H' nella *(2)*:

$$n_2(U_2 - U' - RT') - n_1(U_1 - U' - RT') \;=\; Q$$

Inoltre $\Delta U = C_V\,\Delta T$ e $R = C_P - C_V$. Sostituendo si ottiene

$$n_2(C_VT_2 - C_PT') - n_1(C_VT_1 - C_PT') \;=\; Q \tag{3}$$

Nel caso di un gas perfetto immesso in un recipiente *vuoto* con un processo *adiabatico*, n_1 e Q sono nulli, e la *(3)* fornisce

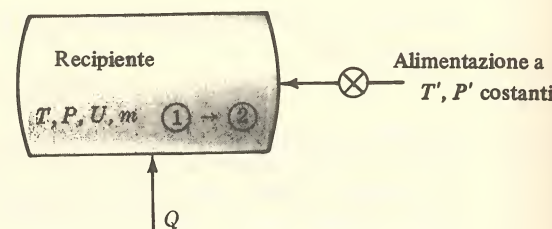
$$C_VT_2 \;=\; C_PT'$$

ovvero

$$T_2 \;=\; \gamma T' \tag{4}$$

dove $\gamma = C_P/C_V$. Dall'equazione si deduce che, per il caso particolarissimo ora esaminato, la temperatura entro il recipiente è indipendente dalla quantità di gas immessa. Così, se dell'aria a 27(°C) è immessa *adiabaticamente* in un recipiente vuoto, si ha, assumendo $\gamma = 1{,}4$,

$$T_2 \;=\; 1{,}4(27 + 273) \;=\; 420(\text{K}) \quad \text{o} \quad 147(°\text{C})$$

a prescindere dalle dimensioni del recipiente e dalla quantità d'aria che entra nel recipiente.

6.3. Un recipiente di $13(\text{m})^3$, costruito in acciaio e ben isolato, contiene dell'aria alla pressione di 1(bar) ed alla temperatura di 22(°C). Il recipiente è collegato ad una condotta d'aria compressa, che fornisce aria alle condizioni costanti di 5(bar) e 30(°C). Inizialmente gli scambi di materia fra il recipiente e la condotta sono impediti da una valvola chiusa. Se la valvola viene tenuta aperta sufficientemente a lungo da permettere che l'aria fluisca nel recipiente finché la pressione nel recipiente non raggiunga il valore di 3(bar), calcolare quanta aria è contenuta nel recipiente all'istante finale e la temperatura dell'aria nel recipiente, sempre all'istante finale, *(a)* se il processo è adiabatico (il gas non subisce alcuno scambio termico); *(b)* se le pareti del recipiente scambiano calore con l'aria interna così rapidamente che le pareti e l'aria sono sempre alla stessa temperatura.

Dati: L'aria può essere considerata un gas perfetto con $C_P = 7$ e $C_V = 5$(cal)/(g mole)(K). Il recipiente d'acciaio ha una massa di 1200(kg) e l'acciaio ha un calore specifico di 0,107(cal)/(g)(K).

Si può applicare l'equazione di bilancio energetico *(3)* del problema 6.2:

$$n_2(C_VT_2 - C_PT') - n_1(C_VT_1 - C_PT') \;=\; Q$$

Fra i dati necessari alcuni sono forniti direttamente dalle specificazioni del problema, come C_P, C_V e le temperature

$$T_1 \;=\; 22 + 273 \;=\; 295(\text{K}) \qquad T' \;=\; 30 + 273 \;=\; 303(\text{K})$$

Il numero di moli inizialmente presenti nel recipiente è dato dalla legge dei gas perfetti

$$n_1 \;=\; \frac{P_1V_{\text{rec.}}}{RT_1} \;=\; \frac{1(\text{bar}) \times 13(\text{m})^3 \times [100(\text{cm})/(\text{m})]^3}{83{,}14(\text{cm}^3\ \text{bar})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 295(\text{K})} \;=\; 530{,}0(\text{g mole})$$

(a) Se il processo è adiabatico allora $Q = 0$ e l'equazione di bilancio energetico diventa

$$n_2 \;=\; n_1\frac{C_VT_1 - C_PT'}{C_VT_2 - C_PT'}$$

Sostituendo i valori numerici noti si ottiene

$$n_2 \;=\; \frac{-342\,400}{5T_2 - 2120}$$

Naturalmente occorre ancora un'altra relazione fra n_2 e T_2, relazione che è fornita dalla legge dei gas perfetti

$$n_2 \;=\; \frac{P_2V_{\text{rec.}}}{RT_2} \;=\; \frac{3 \times 13 \times 100^3}{83{,}14\,T_2} \;=\; \frac{469\,100}{T_2}$$

Eguagliando le due espressioni di n_2 e risolvendo rispetto a T_2, si ottiene

$$T_2 \;=\; 370(\text{K}) \quad \text{ovvero} \quad 97(°\text{C})$$

Il numero di moli n_2 è ora dato dalla

$$n_2 \;=\; 469\,100/370 \;=\; 1268(\text{g mole})$$

(b) Se le pareti scambiano calore con l'aria in modo da essere sempre alla stessa temperatura dell'aria, allora Q è esprimibile mediante la

$$-Q \;=\; m_{\text{pareti}}\,C_{\text{acciaio}}\,(T_2 - T_1)$$

ovvero

$$-Q \;=\; 1200(\text{kg}) \times 1000(\text{g})/(\text{kg}) \times 0{,}107(\text{cal})/(\text{g})(\text{K}) \times [T_2 - 295](\text{K})$$

Questa espressione fornisce $-Q$ perché tutti i termini a secondo membro si riferiscono alle pareti del recipiente piuttosto che al sistema. La quantità a secondo membro è dunque uno scambio termico riferito alle pareti del recipiente, uguale e di segno opposto a Q, scambio termico riferito all'aria contenuta nel recipiente. Pertanto $Q = -128\,400[T_2 - 295]$(cal) e l'equazione di bilancio energetico si scrive ora

$$n_2(5T_2 - 7 \times 303) - 530{,}0(5 \times 295 - 7 \times 303) \;=\; -128\,400(T_2 - 295)$$

ovvero

$$n_2 \;=\; \frac{-128\,400(T_2 - 295) - 342\,400}{5T_2 - 2120}$$

L'espressione di n_2 fornita dalla legge dei gas perfetti è esattamente la stessa usata nella parte (*a*):

$$n_2 = 469\,100/T_2$$

Uguagliando di nuovo le due espressioni di n_2 e risolvendo rispetto a T_2 si ottiene

$$T_2 = 300(\mathrm{K}) = 27(°\mathrm{C}) \qquad n_2 = 1564(\mathrm{g\ mole})$$

La sensibile differenza numerica fra i risultati ottenuti nella parte (*a*) e nella parte (*b*) evidenzia l'importanza delle ipotesi fatte nella formulazione iniziale del problema. Qui si è fatto riferimento a due casi limite; all'atto pratico il caso (*b*) dovrebbe essere quello che maggiormente corrisponde alla situazione reale.

6.4. Le macchine ausiliarie mobili che fanno servizio in certi impianti chimici sono mosse da un motore a vapore che preleva il vapore da un grosso serbatoio isolato contenente in prevalenza acqua liquida in condizioni di saturazione e ad alta pressione. L'acqua è in equilibrio col suo vapore, il quale occupa una spazio relativamente esiguo al di sopra del liquido saturo. Quando la macchina è in funzione, essa preleva vapor saturo dal serbatoio, causando l'evaporazione di una certa quantità di liquido, e ciò a sua volta fa abbassare la temperatura e la pressione entro il serbatoio. Ogni tanto la macchina deve rifornire il suo serbatoio presso la centrale di produzione di vapore dell'impianto. Una di queste macchine è dotata di un serbatoio di $600(\mathrm{ft})^3$ e richiede, per funzionare in modo efficiente, vapore a pressioni fra 150 e 100(psia). Se la macchina va al rifornimento quando la pressione nel serbatoio è scesa a 100(psia) e il liquido saturo occupa il 90% del volume del serbatoio, quanto vapor saturo a 160(psia) deve essere prelevato dalla centrale di produzione e caricato nel recipiente per innalzare la pressione a 150(psia)? Trascurare gli scambi termici.

Anche qui si può applicare l'equazione di bilancio energetico (*1*) del problema 6.2, ponendo Q uguale a zero:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{U_1 - H'}{U_2 - H'} = \frac{H' - U_1}{H' - U_2}$$

dove m_1 e m_2 rappresentano le masse totali contenute nel serbatoio rispettivamente all'inizio e alla fine dell'operazione di carica; H' è l'entalpia specifica del vapor saturo a 160(psia), il quale è disponibile in condizioni costanti presso la centrale di produzione. Per ricavare m_1 si noti che

$$0{,}9\,V_{\mathrm{rec.}} = m_{f_1}V_{f_1} \qquad \text{e} \qquad 0{,}1\,V_{\mathrm{rec.}} = m_{g_1}V_{g_1}$$

Pertanto

$$m_{f_1} = \frac{0{,}9 \times 600(\mathrm{ft})^3}{0{,}017736(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})} = 30\,446(\mathrm{lb_m})$$

$$m_{g_1} = \frac{0{,}1 \times 600(\mathrm{ft})^3}{4{,}434(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})} = 13{,}53(\mathrm{lb_m})$$

dove i valori di V_{f_1} e V_{g_1} sono stati ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua in corrispondenza di $P =$ = 100(psia). Si ha dunque che $m_1 = m_{f_1} + m_{g_1} = 30\,460(\mathrm{lb_m})$. Poiché il serbatoio contiene sia liquido saturo che vapor saturo, si può far riferimento al titolo di vapore

$$x_1 = m_{g_1}/m_1 = 13{,}53/30\,460 = 0{,}000444$$

L'energia interna U_1 è quindi data da

$$U_1 = U_{f_1} + x_1 U_{fg_1} = 298{,}28 + (0{,}000444)(807{,}5) = 298{,}64(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})$$

Sempre dalle tabelle si ricava, per il vapor saturo a 160(psia), $H' = 1196{,}0(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})$. L'equazione di bilancio energetico diventa ora

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{1196{,}0 - 298{,}64}{1196{,}0 - U_2} = \frac{897{,}4}{1196{,}0 - U_2}$$

Sia m_2 che U_2 sono incognite, e quindi bisogna ricorrere ad un'altra relazione che colleghi fra loro gli stati iniziale e finale del sistema. Tale relazione è

$$V_{\mathrm{rec.}} = m_1 V_1 = m_2 V_2 \qquad \text{o} \qquad m_2/m_1 = V_1/V_2$$

Poiché V_1 è dato da $V_1 = V_{f_1} + x_1 V_{fg_1}$, si ha

$$V_1 = 0{,}017736 + (0{,}000444)(4{,}416) = 0{,}01970(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

Combinando le due espressioni di m_2/m_1 e sostituendo a V_1 il suo valore, si ottiene

$$\frac{0{,}01970}{V_2} = \frac{897{,}4}{1196{,}0 - U_2}$$

Ma

$$V_2 = V_{f_2} + x_2 V_{fg_2} = 0{,}018089 + 2{,}998\,x_2$$

$$U_2 = U_{f_2} + x_2 U_{fg_2} = 330{,}24 + 781{,}0\,x_2$$

dove i valori numerici sono stati ricavati dalle tabelle in corrispondenza di $P = 150$(psia). In definitiva si arriva all'equazione

$$\frac{0{,}01970}{0{,}018089 + 2{,}998\,x_2} = \frac{897{,}4}{865{,}8 - 781{,}0\,x_2}$$

che, risolta rispetto a x_2, fornisce

$$x_2 = 0{,}0003043$$

E' ora possibile calcolare il volume specifico finale:

$$V_2 = 0{,}018089 + (2{,}998)(0{,}0003043) = 0{,}01900$$

E quindi

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{0{,}01970}{0{,}01900}$$

la quale, assieme al valore iniziale $m_1 = 30\,460(\mathrm{lb_m})$, permette di calcolare finalmente

$$m_2 - m_1 = 1122(\mathrm{lb_m})$$

Questa è la quantità di vapor saturo a 160(psia) che deve essere immessa nel serbatoio dalla centrale di produzione.

6.5. Un altro problema tipico che coinvolge le equazioni del regime vario è quello relativo al flusso di un gas o vapore in *uscita* da un recipiente. Di solito si vogliono determinare le condizioni vigenti nel fluido che rimane nel recipiente dopo che è defluita una quantità di fluido sufficiente a causare una variazione di stato finita. Ricavare l'equazione di bilancio energetico valida per questi casi.

Il tipo di processo considerato è schematizzato nella fig. 6-14. Si assume il volume di controllo coincidente col recipiente, e che siano trascurabili i termini di energia cinetica e potenziale; durante il processo non si verifica alcuno scambio di lavoro utile e l'unica corrente in gioco *esce* dal volume di controllo. La (*6.12*) diventa così

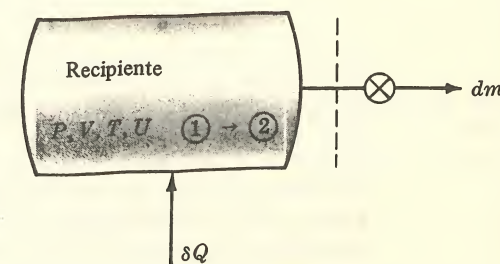
$$d(mU)_{\mathrm{rec.}} + H'\,dm' = \delta Q$$

Fig. 6-14

Ma la corrente di fluido che esce dal recipiente deve avere in ogni istante le proprietà vigenti nel recipiente, pertanto $H' = H$. Inoltre $dm' = dm$ e l'equazione di bilancio energetico può essere scritta

$$d(mU)_{\mathrm{rec.}} - H\,dm = \delta Q \qquad (1)$$

L'integrazione di questa equazione su un processo finito presenta qualche difficoltà, in quanto le proprietà del gas nel recipiente variano con continuità. Occorre quindi una relazione che leghi l'entalpia H alla massa m del gas contenuto nel recipiente. Il tipo della relazione dipende dai dettagli operativi del processo, e quindi non è esprimibile in forma generale. Una formulazione alternativa della (*1*) può essere ricavata svolgendo il differenziale a primo membro

$$m\,dU + U\,dm - H\,dm = \delta Q \qquad \text{ovvero} \qquad m\,dU - (H - U)\,dm = \delta Q$$

Ma $H - U = PV$, e quindi

$$m\,dU - PV\,dm = \delta Q \qquad (2)$$

U e V sono riferite all'unità di massa, cioè sono proprietà specifiche del fluido contenuto nel recipiente, mentre m è la massa del fluido contenuto nel recipiente. L'equazione può anche essere scritta in termini del numero di moli n presenti nel recipiente:

$$n\,dU - PV\,dn = \delta Q \qquad (3)$$

dove ora U e V sono grandezze molari.

Se si suppone che il gas contenuto nel recipiente sia perfetto, allora

$$PV = RT \qquad dU = C_V\,dT$$

e la (3) diventa

$$nC_V\,dT - RT\,dn = \delta Q \qquad (4)$$

Quando C_V è costante questa equazione può essere risolta nei due casi limite (*a*) di processo adiabatico in cui il gas non subisce alcuno scambio termico e (*b*) di un processo in cui lo scambio termico fra il gas e le pareti del recipiente sia così rapido da far sì che il gas e il recipiente siano sempre alla stessa temperatura.

(*a*) Se il processo è adiabatico, $\delta Q = 0$, e

$$nC_V\,dT = RT\,dn \quad \text{ovvero} \quad \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V}\frac{dn}{n}$$

Questa equazione può essere integrata direttamente, tuttavia può essere conveniente eseguire un cambiamento di variabili per mezzo della relazione

$$V_{rec.} = nV$$

Poiché il volume del recipiente V_{rec} è costante, differenziando si ottiene

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dV}{V}$$

Si può quindi scrivere

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$$

E, integrando con C_V costante,

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V}\ln\frac{V_1}{V_2}$$

Ma $R/C_V = \gamma - 1$ e quindi

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Questa espressione ricalca esattamente quella che si ottiene nel caso di una espansione reversibile e adiabatica di un gas perfetto con calori specifici costanti (v. gli esempi 1.10 e 2.5). Qui si era supposto che il processo fosse adiabatico e che il gas fosse perfetto e dotato di calori specifici costanti, ma non si era fatta nessuna ipotesi esplicita di reversibilità. Tuttavia, le ipotesi fatte nel manipolare l'equazione di bilancio energetico, e cioè precisamente che la corrente in uscita dal recipiente abbia velocità trascurabile e abbia proprietà identiche a quelle del gas contenuto nel recipiente, sono equivalenti all'ipotesi di reversibilità. Dunque si può partire subito, nel caso di processo adiabatico, supponendo che il gas rimasto nel recipiente in un dato istante abbia subito un'espansione adiabatica reversibile a partire dal suo stato iniziale. E' possibile allora scrivere immediatamente l'equazione che descrive il processo. La fig. 6-15 costituisce una schematizzazione del processo di espansione: la regione ombreggiata rappresenta il gas che dovrà uscire dal recipiente nel corso di un particolare processo. La parte restante del gas semplicemente si espande durante il processo fino a riempire tutto il volume. Se ciò avviene lentamente e adiabaticamente, allora l'espansione sarà reversibile e adiabatica, cioè isoentropica.

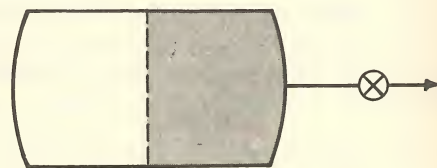



Fig. 6-15

(*b*) Se il gas non si espande adiabaticamente, ma scambia calore con le pareti del recipiente ad una velocità sufficientemente elevata da mantenere la temperatura delle pareti uguale a quella del gas, allora lo scambio termico, *riferito alle pareti*, sarà

$$\delta Q_{pareti} = (mC)_{pareti}\,dT$$

dove m è la massa del solo recipiente e C il suo calore specifico. Nell'equazione di bilancio δQ è lo scambio termico riferito al gas e quindi esso ha segno opposto. Pertanto

$$\delta Q = -(mC)_{pareti}\,dT$$

e sostituendo nella (4) si ottiene

$$\frac{dT}{T} = \frac{R\,dn}{nC_V + mC} = \frac{R}{C_V}\frac{d(nC_V)}{nC_V + mC} = (\gamma - 1)\frac{d(nC_V + mC)}{nC_V + mC}$$

dove per semplicità si è omesso l'indice "pareti" su mC. L'integrazione fornisce

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{n_2C_V + mC}{n_1C_V + mC}\right)^{\gamma-1}$$

Vanno considerate poi le equazioni aggiuntive

$$P_1V_{rec.} = n_1RT_1 \qquad P_2V_{rec.} = n_2RT_2$$

Conoscendo P_1, P_2, T_1 e V_{rec} (oltre a C_V, m e C), queste tre equazioni possono essere risolte per tentativi per ricavare T_2 e n_2. Si noti che se la capacità termica mC delle pareti è molto maggiore di nC_V, il risultato sarà $T_2 \cong T_1$.

6.6. Si consideri un recipiente ben isolato, della capacità di $100(ft)^3$ e contenente vapor d'acqua surriscaldato a 400(°F) e 50(psia). Viene aperta una valvola e il vapore viene spillato finché la pressione nel recipiente si riduce a 1(atm). Calcolare la temperatura finale del vapore contenuto nel recipientela quantità di vapore spillata se (*a*) il processo avviene abbastanza rapidamente da impedire gli scambi termici fra il vapore e le pareti del recipiente; e (*b*) se il processo avviene tanto lentamente che gli scambi termici fra il vapore e le pareti mantengono queste ultime alla stessa temperatura del vapore. La massa del recipiente è di $1400(lb_m)$ e il suo calore specifico è $0{,}107(Btu)/(lb_m)(R)$.

(*a*) Se il vapore contenuto nel recipiente non scambia calore, allora, come si è già discusso nel problema 6.5, si può assumere che il vapore rimasto nel recipiente in un dato istante abbia subito una espansione adiabatica reversibile (isoentropica) a partire dalle sue condizioni iniziali. Queste condizioni iniziali sono

$$T_1 = 400(°F) \qquad P_1 = 50(psia)$$

e, dalle tabelle del vapore surriscaldato, si ha

$$S_1 = 1{,}7348(Btu)/(lb_m)(R) \qquad V_1 = 10{,}061(ft)^3/(lb_m)$$

Poiché $S_2 = S_1 = 1{,}7348(Btu)/(lb_m)(R)$, occorre semplicemente ricavare dalle tabelle del vapore le condizioni a cui il vapore ad 1(atm), ovvero 14,696(psia), possiede tale entropia. Dall'esame delle tabelle si conclude che il vapore deve essere umido, e quindi esso si trova alla sua temperatura di saturazione di 212(°F). In queste condizioni

$$S_{f_2} = 0{,}3121 \qquad S_{fg_2} = 1{,}4446(Btu)/(lb_m)(R)$$

Il titolo x_2 è dunque

$$x_2 = \frac{S_2 - S_{f_2}}{S_{fg_2}} = \frac{1{,}7348 - 0{,}3121}{1{,}4446} = 0{,}9848$$

e il volume specifico

$$V_2 = V_{f_2} + x_2V_{fg_2} = 0{,}016715 + (0{,}9848 \times 26{,}78) = 26{,}39(ft)^3/(lb_m)$$

Le masse contenute nel recipiente nelle sue condizioni iniziale e finale si ricavano rispettivamente dalle:

$$m_1 = \frac{V_{rec.}}{V_1} = \frac{100(ft)^3}{10{,}061(ft)^3/(lb_m)} = 9{,}939(lb_m)$$

$$m_2 = \frac{V_{rec.}}{V_2} = \frac{100}{26{,}39} = 3{,}789(lb_m)$$

Quindi la quantità di vapore spillata dal recipiente è $9{,}939 - 3{,}789 = 6{,}150(lb_m)$.

(*b*) Quando le pareti scambiano calore col vapore in espansione, l'equazione di bilancio energetico appropriata è la (*2*) del problema 6.5:

$$m\,dU - PV\,dm = \delta Q$$

Le manipolazioni di questa equazione che ora seguiranno intendono trasformarla in una forma più conveniente, in vista dell'integrazione. Poiché $V_{rec} = mV =$ costante, differenziando si ottiene $-V\,dm = m\,dV$, e l'equazione di bilancio diventa

$$m(dU + P\,dV) = \delta Q$$

Ma, dalla (*2.6*), $dU + P\,dV = T\,dS$; e quindi

$$mT\,dS = \delta Q$$

In questa equazione δQ rappresenta lo scambio termico con riferimento al vapore contenuto nel recipiente. Il flusso termico proviene dalle pareti del recipiente e, con riferimento alle pareti, è dato dalla

$$\delta Q' = (mC)_{rec.}\,dT$$

Poiché $\delta Q = -\delta Q'$:

$$mT\,dS = -(mC)_{rec.}\,dT$$

Inoltre $m = V_{rec.}/V$, e quindi si ha infine

$$\frac{V_{rec.}}{V}\,T\,dS = -(mC)_{rec.}\,dT$$

ovvero

$$\frac{dS}{dT} = -\left(\frac{mC}{V}\right)_{rec.}\frac{V}{T}$$

Dai dati del problema si ricava

$$\left(\frac{mC}{V}\right)_{rec.} = \frac{1400(\mathrm{lb_m}) \times 0{,}107(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})(\mathrm{R})}{100(\mathrm{ft})^3} = 1{,}498\,\frac{(\mathrm{Btu})}{(\mathrm{R})(\mathrm{ft})^3}$$

E quindi

$$\frac{dS}{dT} = -1{,}498\,\frac{V}{T} \qquad (1)$$

dove V è espresso in $(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$, T in (R) e S in $(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})(\mathrm{R})$. Questa è l'equazione che va integrata. Poiché S, T e V sono collegati, per ogni stato possibile del vapore surriscaldato, dai dati numerici contenuti nelle tabelle del vapor d'acqua, è possibile eseguire un'integrazione numerica nel modo seguente.

Sono note le condizioni iniziali T_1 e V_1 del vapore contenuto nel recipiente; è quindi possibile, per mezzo della (*1*), calcolare il valore iniziale di dS/dT. Con questo valore e con un incremento di temperatura arbitrario ΔT, si può calcolare la variazione corrispondente di S:

$$\Delta S = \frac{dS}{dT}\Delta T$$

I nuovi valori $S = S_1 + \Delta S$ e $T = T_1 + \Delta T$ identificano un nuovo stato del vapore surriscaldato, e dalle tabelle si può ricavare in corrispondenza un nuovo valore di V (e anche di P). I nuovi valori di T e V indicano, attraverso la (*1*), un nuovo valore di dS/dT e il procedimento può essere ripetuto con un successivo incremento ΔT. Si calcolano così valori successivi di S e V (e la P corrispondente) per ogni successivo incremento ΔT. Il procedimento va continuato finché non si raggiunge la pressione finale specificata di 14,696(psia). Il calcolo sarà tanto più accurato quanto più piccoli saranno gli incrementi di ΔT adottati. E' poi possibile impiegare procedure di integrazione numerica più complicate, ma qui ciò non è necessario. Il risultato ottenuto nel caso del problema in esame, che fissa $P_2 = 14{,}696(\mathrm{psia})$, è

$$T_2 = 395{,}5(^\circ\mathrm{F}) \qquad S_2 = 1{,}8716(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})(\mathrm{R}) \qquad V_2 = 34{,}49(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

Pertanto

$$m_2 = \frac{V_{rec.}}{V_2} = \frac{100}{34{,}49} = 2{,}899(\mathrm{lb_m})$$

e la quantità di vapore spillata dal recipiente è $9{,}939 - 2{,}899 = 7{,}040(\mathrm{lb_m})$.

Confrontando i risultati ottenuti nel caso (*a*) e nel caso (*b*) si nota che la scelta delle ipotesi iniziali ha un peso non trascurabile sul risultato ottenuto:

	(*a*)	(*b*)
condizioni finali del vapore	umido	surriscaldato
temperatura finale	212(°F)	395,5(°F)
massa del vapore spillato	6,15($\mathrm{lb_m}$)	7,04($\mathrm{lb_m}$)

6.7. Una caldaia della capacità di $1000(\mathrm{ft})^3$ contiene acqua e vapore saturi in equilibrio a 100(psia). Inizialmente la fase liquida e quella vapore occupano volumi uguali. Nel corso di un certo intervallo di tempo dalla caldaia viene prelevato vapor saturo, mentre al contempo in essa sono alimentate 31.160($\mathrm{lb_m}$) di acqua a 100(°F). Durante il processo la caldaia è mantenuta alla pressione costante di 100(psia) mediante somministrazione di calore. Alla fine del processo il liquido saturo rimasto in caldaia occupa un quarto del volume totale, mentre il vapor saturo occupa la parte rimanente del volume della caldaia. Qual è la quantità di calore somministrata in totale alla caldaia durante il processo?

Si determinano in primo luogo le masse di liquido e di vapore contenute nella caldaia e scambiate con l'esterno. Nella caldaia le proprietà del liquido e del vapore rimangono costanti ai valori di saturazione corrispondenti a 100(psia). Dalle tabelle del vapor saturo si ha dunque

$$V_f = 0{,}017736 \qquad V_g = 4{,}434(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})$$

Le masse di liquido e di vapore presenti nella caldaia all'istante iniziale e all'istante finale sono date da

$$m_{f_1} = \frac{500(\mathrm{ft})^3}{0{,}017736(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})} = 28\,192(\mathrm{lb_m})$$

$$m_{g_1} = \frac{500(\mathrm{ft})^3}{4{,}434(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m})} = 113(\mathrm{lb_m})$$

Quindi $m_1 = m_{f_1} + m_{g_1} = 28\,192 + 113 = 28\,305(\mathrm{lb_m})$. Analogamente

$$m_{f_2} = \frac{250}{0{,}017736} = 14\,096(\mathrm{lb_m}) \qquad m_{g_2} = \frac{750}{4{,}436} = 169(\mathrm{lb_m})$$

e $m_2 = 14{,}265(\mathrm{lb_m})$. La diminuzione della massa totale contenuta nella caldaia risulta dunque

$$m_1 - m_2 = 28\,305 - 14\,265 = 14\,040(\mathrm{lb_m})$$

La massa del vapore prelevato dalla caldaia deve corrispondere alla somma della diminuzione di massa del sistema e della massa del liquido aggiunto, cioè

$$m_g' = 14\,040 + 31\,160 = 45\,200(\mathrm{lb_m})$$

Si applica ora la (*6.12*) alla caldaia, che si assume come volume di controllo. Il processo non comporta scambi di lavoro e si può supporre che i termini di energia cinetica e potenziale siano trascurabili. Le correnti da considerare sono due, quella del vapor saturo che esce dal volume di controllo ed ha un'entalpia H_g' e quella del liquido che entra, con un'entalpia H_f'. L'equazione (*6.12*) si scrive

$$d(mU)_{caldaia} + H_g'\,dm_g' - H_f'\,dm_f' = \delta Q$$

Poiché H_g' e H_f' sono costanti, l'integrazione è immediata:

$$m_2U_2 - m_1U_1 + H_g'm_g' - H_f'm_f' = Q$$

I primi due termini rappresentano l'energia interna totale del contenuto della caldaia rispettivamente alla fine e all'inizio del processo. Questi termini si valutano molto rapidamente nel modo seguente:

$$m_2U_2 = m_{f_2}U_f + m_{g_2}U_g = (14\,096)(298{,}28) + (169)(1105{,}8) = 4\,391\,400(\mathrm{Btu})$$

$$m_1U_1 = m_{f_1}U_f + m_{g_1}U_g = (28\,192)(298{,}28) + (113)(1105{,}8) = 8\,534\,100(\mathrm{Btu})$$

dove i valori di U_f e U_g sono stati ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua saturo in corrispondenza di 100(psia). Bisogna ora ricavare Q. Il valore di H_g' è ricavabile dalle tabelle del vapor saturo in corrispondenza di 100(psia), mentre per H_f' si assume il valore corrispondente al liquido saturo a 100(°F). Si ha così

$$Q = 4\,391\,400 - 8\,534\,100 + (45\,200)(1187{,}8) - (31\,160)(68{,}05) = 47\,425\,500(\mathrm{Btu})$$

6.8. Un flusso continuo di vapore umido a 15(bar) subisce un processo di laminazione adiabatica fino alla pressione di 2(bar). Il vapore in uscita ha una temperatura di 130(°C).

Qual è la temperatura e il titolo del vapore umido in entrata? Calcolare inoltre la variazione di entropia che il vapore subisce nel corso del processo.

In un processo di laminazione $\Delta H = 0$, ovvero $H_1 = H_2$. Nelle condizioni finali di 130(°C) e 2(bar), dalle tabelle del vapore surriscaldato si ricava $H_2 = 2727,3$(J)/(g). Poiché il vapore, nelle condizioni iniziali, è umido, la temperatura iniziale deve essere quella di saturazione, la quale si ricava dalle tabelle del vapor saturo e vale $T_1 = 198,3$(°C). Si ricava inoltre $H_{f_1} = 844,9$(J)/(g) e $H_{fg_1} = 1947,3$(J)/(g). Pertanto

$$H_1 = H_{f_1} + x_1 H_{fg_1} = 844,9 + x_1(1947,3) = H_2 = 2727,3(\text{J})/(\text{g})$$

Risolvendo rispetto a x_1 si ottiene

$$x_1 = 0,9667$$

Il vapore umido iniziale è costituito dal 96,67% in peso di fase vapore.

L'entropia iniziale del vapore è data da

$$S_1 = S_{f_1} + x_1 S_{fg_1} = 2,3150 + 0,9667 \times 4,1298 = 6,3073(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Mentre per lo stato finale $S_2 = 7,1789$ e quindi

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 7,1789 - 6,3073 = 0,8716(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

6.9. Un termometro viene inserito in un tubo entro cui scorre una corrente stazionaria di gas a temperatura T_1 e a velocità u_1. La temperatura indicata dal termometro sarà più alta, più bassa o uguale a T_1?

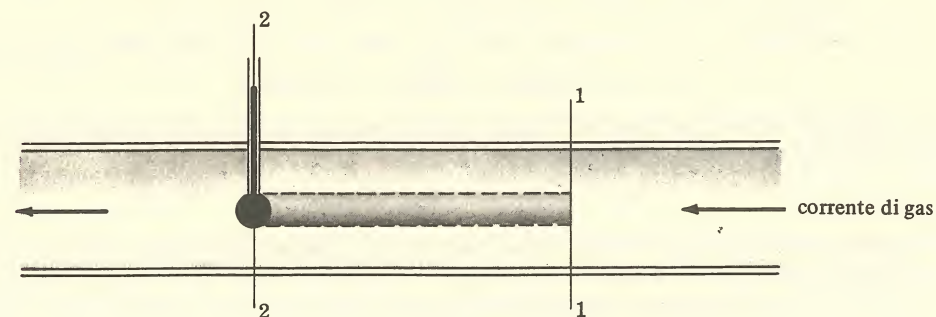



Fig. 6-16

La sistemazione del termometro è schematizzata nella fig. 6-16. Si sceglie come volume di controllo un "tubo di flusso" ideale (delimitato in figura dalle linee tratteggiate) la cui sezione trasversa coincide con la sezione di proiezione del bulbo termometrico. I piani di delimitazione 2-2 e 1-1 sono tracciati rispettivamente per l'asse del termometro e per un punto a monte, il quale sia sufficientemente lontano dal termometro da non risentire in alcun modo della presenza del termometro stesso. Si suppone che il gas che raggiunge la sezione 2-2 del volume di controllo venga decelerato fino a bassa velocità e che esso sia entrato nel volume di controllo attraverso la sezione 1-1. Il flusso è stazionario e viene considerata una sola corrente che entra nel volume di controllo attraverso la sezione 1-1 ed esce da 2-2. Evidentemente $W_s = \Delta z = 0$, e inoltre si suppone che il gas non subisca scambi termici. In tal modo la (*6.11*) si riduce alla (*6.13*), che era stata ricavata in precedenza con riferimento al flusso attraverso un ugello adiabatico:

$$H_2 - H_1 = -\frac{u_2^2 - u_1^2}{2g_c} \qquad (6.13)$$

Per un gas perfetto e con calori specifici costanti $H_2 - H_1 = C_P(T_2 - T_1)$. Sostituendo questa espressione e $u_2 = 0$ nella (*6.13*), si ottiene

$$C_P(T_2 - T_1) = \frac{u_1^2}{2g_c}$$

da cui si ricava la temperatura del termometro

$$T_2 = T_1 + \frac{u_1^2}{2g_c C_P} \qquad (1)$$

La temperatura misurata è quindi *più alta* della temperatura T_1 del gas. La temperatura T_2 definita dalla (*1*) viene a volte denominata *temperatura di stagnazione* e costituisce un valore indicativo: la temperatura misurata in realtà da un termometro sistemato come in figura sarà soltanto approssimativamente uguale alla temperatura di stagnazione; infatti molte delle ipotesi implicite nella soluzione ora ricavata non trovano piena corrispondenza nel regime fluodinamico reale del sistema.

6.10. Una corrente di propano a 10(atm) e 320(K) viene espansa in regime stazionario attraverso un orifizio fino ad una pressione di 1(atm). Al gas viene somministrato calore in modo da mantenere anche la temperatura a valle dell'orifizio al valore di 320(K). A monte dell'orifizio il propano fluisce con una velocità di 2(m)/(s), mentre a valle la velocità è approssimativamente di 20(m)/(s). Quanto calore deve essere somministrato ad ogni chilogrammo di propano che fluisce attraverso l'orifizio? Che errore percentuale si commette se viene trascurata la variazione di energia cinetica del gas? Il comportamento volumetrico del propano nelle condizioni in esame è rappresentato con buona approssimazione dalla (*5.22*), la quale costituisce la più semplice formulazione dell'equazione del viriale; il secondo coefficiente del viriale può essere determinato dalla correlazione generalizzata del paragrafo 5.5.

L'equazione di bilancio energetico da usare è la (*6.11*), la quale si riduce, nel caso in esame, alla

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} = Q \qquad (1)$$

perché non c'è lavoro e la variazione dell'energia potenziale del propano è evidentemente trascurabile. Per determinare ΔH si userà la relazione

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \qquad (2)$$

ricavata a suo tempo nel problema 3.3. Sostituendo $Z = PV/RT$ nella (*5.22*) e ricavando V si ha

$$V = \frac{RT}{P} + B$$

da cui

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

La sostituzione di queste due ultime equazioni nella (*2*) fornisce

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = B - T\frac{dB}{dT}$$

la quale, per una trasformazione a T costante, può essere scritta

$$dH = \left(B - T\frac{dB}{dT}\right)dP \qquad (T \text{ costante})$$

Poiché $B = B(T)$, l'integrazione a T costante fornisce

$$\Delta H = \left(B - T\frac{dB}{dT}\right)\Delta P \qquad (3)$$

La correlazione generalizzata del paragrafo 5.5. mette a disposizione le equazioni

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \qquad (5.39)$$

$$\frac{P_c}{R}\frac{dB}{dT} = \frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r} \qquad (5.40)$$

e l'Appendice 3 i valori numerici

$$T_c = 369,9(\text{K}) \qquad P_c = 42(\text{atm}) \qquad \omega = 0,152$$

Si ha così che $T_r = 320/369,9 = 0,865$, e dalle figg. 5-6 e 5-7 si ricavano i valori

$$B^0 = -0,44 \qquad B^1 = -0,24$$

$$dB^0/dT_r = 0,94 \qquad dB^1/dT_r = 1,75$$

Dalle (*5.39*) e (*5.40*) si ottiene ora

$$\frac{BP_c}{RT_c} = -0{,}44 - 0{,}152 \times 0{,}24 = -0{,}48 \qquad \text{e} \qquad \frac{P_c}{R}\frac{dB}{dT} = 0{,}94 + 0{,}152 \times 1{,}75 = 1{,}21$$

e quindi
$$B = -0{,}48\frac{RT_c}{P_c} \qquad \text{e} \qquad \frac{dB}{dT} = 1{,}21\frac{R}{P_c}$$

Sostituendo nella (*3*) risulta

$$\Delta H = \left(-0{,}48\frac{RT_c}{P_c} - 1{,}21\frac{RT}{P_c}\right)\Delta P = -(0{,}48\,T_c + 1{,}21\,T)R\frac{\Delta P}{P_c}$$
$$= -[0{,}48 \times 369{,}9 + 1{,}21 \times 320](\mathrm{K}) \times 8314(\mathrm{J})/(\mathrm{kg\ mole})(\mathrm{K}) \times \frac{-9}{42}$$
$$= 1{,}01 \times 10^6(\mathrm{J})/(\mathrm{kg\ mole})$$

Tenendo conto che il peso molecolare del propano è 44, si ricava infine

$$\Delta H = \frac{1{,}01 \times 10^6}{44} = 22\,950(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})$$

Occorre ancora valutare il termine di energia cinetica:

$$\frac{\Delta u^2}{2g_c} = \frac{u_2^2 - u_1^2}{2g_c} = \frac{[20^2 - 2^2](\mathrm{m})^2/(\mathrm{s})^2}{2 \times 1(\mathrm{kg})(\mathrm{m})/(\mathrm{N})(\mathrm{s})^2} = 198(\mathrm{N\ m})/(\mathrm{kg}) \quad \text{ovvero } 198(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})$$

L'equazione (*1*) permette ora il calcolo di Q:

$$Q = 22\,950 + 198 = 23\,150(\mathrm{J})/(\mathrm{kg})$$

L'errore percentuale che si commetterebbe trascurando il termine di energia cinetica è

$$\frac{198}{23\,150} \times 100 = 0{,}86\%$$

6.11. Una corrente di metano subisce un processo di laminazione dalle condizioni iniziali di 40(°C) e 20(atm) fino alla pressione finale di 5(atm). Qual è la temperatura del gas a valle del dispositivo di laminazione? Nelle condizioni di temperatura e pressione a cui fa riferimento il problema il comportamento volumetrico del metano è descritto con buona approssimazione dall'equazione del viriale (*5.22*), usata assieme alla correlazione generalizzata del paragrafo 5.5. Il calore specifico molare del metano allo stato di gas perfetto è dato dalla

$$C_P' = 3{,}381 + 18{,}044 \times 10^{-3}T - 4{,}300 \times 10^{-6}T^2 \qquad (1)$$

dove T è espressa in (K) e C_P' in (cal)/(g mole)(K).

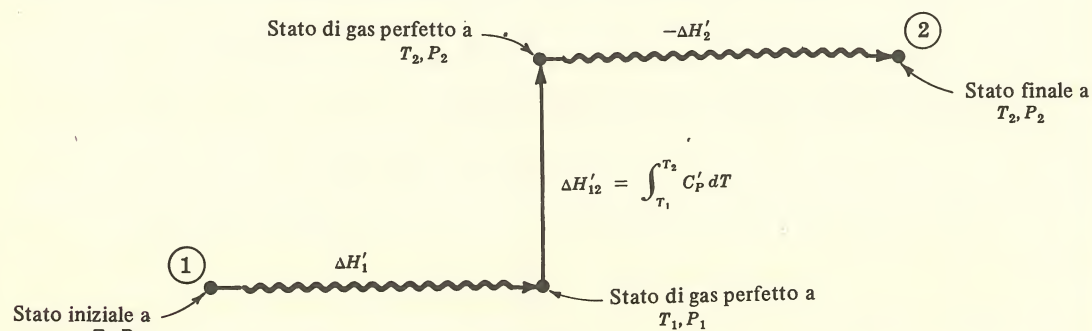



Fig. 6-17

Come si è visto nel paragrafo 6.4, la (*6.11*), applicata ad un processo di laminazione, si riduce a $\Delta H = 0$. Pertanto la temperatura finale del gas deve essere tale da non comportare alcuna variazione di entalpia nel corso del processo di laminazione.

Per calcolare la temperatura finale si ricorre ad un percorso di calcolo simile a quello del problema 5.23. Dall'esame della fig. 6-17 si nota che il vincolo $\Delta H = 0$ è equivalente alla

$$\Delta H_1' + \Delta H_{12}' - \Delta H_2' = 0$$

ovvero
$$\Delta H_2' - \int_{T_1}^{T_2} C_P'\,dT = \Delta H_1' \qquad (2)$$

Le condizioni iniziali determinano $\Delta H_1'$, mentre il termine a secondo membro della (*2*) dipende dalla temperatura finale, cosicché T_2 dovrà essere ricavata per tentativi.

Dall'Appendice 3 si ricava, per il metano,

$$T_c = 190{,}7(\mathrm{K}) \qquad P_c = 45{,}8(\mathrm{atm}) \qquad \omega = 0{,}013$$

Nello stato iniziale

$$T_{r_1} = 313{,}2/190{,}7 = 1{,}64 \qquad P_{r_1} = 20/45{,}8 = 0{,}437$$

e dalle figg. 5-6 e 5-7, in corrispondenza di $T_{r_1} = 1{,}64$, si ricava

$$B^0 = -0{,}11 \qquad B^1 = 0{,}14$$
$$dB^0/dT_r = 0{,}185 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}082$$

In generale si ha
$$\frac{\Delta H'}{RT} = P_r\left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right] \qquad (5.49)$$

e quindi
$$\frac{\Delta H_1'}{RT_1} = 0{,}437\left[\left(0{,}185 - \frac{-0{,}11}{1{,}64}\right) + 0{,}013\left(0{,}082 - \frac{0{,}14}{1{,}64}\right)\right] = 0{,}110$$

da cui

$$\Delta H_1' = 0{,}110 \times 1{,}987(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) \times 313{,}2(\mathrm{K}) = 68{,}5(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})$$

Sostituendo nella (*2*) questo valore di $\Delta H_1'$, assieme all'espressione (*1*) del calore specifico, si ottiene un'equazione nella incognita T_2:

$$\Delta H_2' + 3{,}381(313{,}2 - T_2) + 9{,}022 \times 10^{-3}[(313{,}2)^2 - T_2^2]$$
$$- 1{,}433 \times 10^{-6}[(313{,}2)^3 - T_2^3] = 68{,}5 \qquad (3)$$

Si procede ora assumendo un valore di tentativo per T_2, si calcola $\Delta H_2'$ mediante la (*5.49*) e si sostituiscono nella (*3*) i valori di T_2 e $\Delta H_2'$. Il valore corretto di T_2 fornirà un valore di 68,5 per il secondo membro della (*3*). Come primo tentativo si assume una diminuzione di temperatura di 5(°C), cioè $T_2 = 308{,}2(\mathrm{K})$. I corrispondenti valori di tentativo per T_{r_2} e P_{r_2} sono

$$T_{r_2} = 308{,}2/190{,}7 = 1.62 \qquad P_{r_2} = 5/45{,}8 = 0{,}109$$

In queste condizioni le figg. 5-6 e 5-7 e l'equazione (*5.49*) fanno trovare il valore $\Delta H_2' = 17{,}8(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})$, e il secondo membro della (*3*) diventa

$$17{,}8 + 3{,}381(313{,}2 - 308{,}2) + 9{,}022 \times 10^{-3}[(313{,}2)^2 - (308{,}2)^2]$$
$$- 1{,}433 \times 10^{-6}[(313{,}2)^3 - (308{,}2)^3] = 60{,}7 < 68{,}5$$

Evidentemente si è assunto un valore troppo alto per T_2. Ripetendo il calcolo precedente con altri valori di tentativo, si ottiene infine la soluzione della (*3*):

$$T_2 = 307{,}3(\mathrm{K}) = 34{,}1(°\mathrm{C})$$

L'effetto del processo di laminazione ora considerato è quello di *diminuire* la temperatura del gas di circa 6(°C), e in effetti i processi di laminazione vengono di solito impiegati (ad esempio negli impianti di refrigerazione) al fine di realizzare un raffreddamento del gas. Tuttavia, in certe condizioni, è anche possibile ottenere un *aumento* di temperatura. La proprietà termodinamica che determina il segno e il valore della variazione di temperatura è il *coefficiente di Joule-Thompson* $(\partial T/\partial P)_H$ (v. problemi 3.4, 5.4, 5.8 e 5.33). Infatti, per una trasformazione ad H costante, si ha

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H dP \qquad (H \text{ costante})$$

Evidentemente se $P_2 < P_1$, come accade in un processo di laminazione, si ha una diminuzione di temperatura se $(\partial T/\partial P)_H$ è positivo. Al contrario, se $(\partial T/\partial P)_H$ è negativo, la temperatura aumenterà nel corso della laminazione. Certi gas, ed in particolare l'idrogeno e l'elio, hanno un coefficiente di Joule-Thompson che è negativo in condizioni normali.

APPLICAZIONI DEL SECONDO PRINCIPIO (paragrafo 6.4)

6.12. Una prova fatta su una turbina fornisce i seguenti risultati: alimentando vapore a 200(psia) e 700(°F), la turbina scarica, alla pressione di 1(psia), soltanto vapor saturo. Qual è l'efficienza della turbina?

Se si suppone che la turbina sia adeguatamente progettata, allora si possono trascurare gli scambi termici e i termini di energia cinetica e potenziale. In queste condizioni (v. la discussione relativa all'esempio 6.7), $\eta = \Delta H/(\Delta H)_S$. Quindi è necessario determinare, facendo uso delle tabelle del vapore, la reale variazione di entalpia che subisce il vapore e la variazione che si avrebbe se l'espansione si realizzasse in maniera isoentropica fino a 1(psia).

In corrispondenza delle condizioni iniziali del vapore

$$P_1 = 200(\text{psia}) \qquad T_1 = 700(°\text{F})$$

si ricava dalle tabelle del vapore surriscaldato

$$H_1 = 1373{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad S_1 = 1{,}7234(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Dalle tabelle del vapor saturo, in corrispondenza di 1(psia), si ricava inoltre

$$H_2 = 1105{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Quindi $\quad \Delta H = H_2 - H_1 = 1105{,}8 - 1373{,}8 = -268{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$

Occorre ora determinare l'entalpia del vapore a 1(psia) che ha un'entropia $S_2' = S_1 = 1{,}7234$ (v. fig. 6-8). Si nota che l'entropia del vapor saturo a 1(psia) è $1{,}9779(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$, cioè maggiore del valore richiesto per S_2'. Quest'ultimo valore si troverà dunque in corrispondenza di un vapore umido di cui rimane incognito il titolo. In corrispondenza di 1(psia) si ha

$$S_2' = 1{,}7234 \qquad S_f = 0{,}1327 \qquad S_{fg} = 1{,}8453$$

Poiché $S_2' = S_f + xS_{fg}$,

$$1{,}7234 = 0{,}1327 + 1{,}8453\,x \qquad \text{ovvero} \qquad x = 0{,}862$$

L'entalpia cercata H_2' si ricava ora dalla

$$H_2' = H_f + xH_{fg}$$

Poiché, ad 1(psia),

$$H_f = 69{,}7 \qquad H_{fg} = 1036{,}0$$

si ricava $\quad H_2' = 69{,}7 + 0{,}862 \times 1036{,}0 = 962{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$

e $\quad (\Delta H)_S = H_2' - H_1 = 962{,}7 - 1373{,}8 = -411{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$

Infine si può calcolare l'efficienza $\quad \eta = \dfrac{\Delta H}{(\Delta H)_S} = \dfrac{-268{,}0}{-411{,}1} = 0{,}652$ pari al 62,5%.

6.13. Si deve comprimere dell'elio in un compressore adiabatico continuo dalle condizioni iniziali di 1(bar) e 20(°C) fino alla pressione finale di 5(bar). Se si suppone che il compressore possa operare con un'efficienza del 75% rispetto al caso di compressione isoentropica, quale sarà la temperatura finale dell'elio? Si può considerare l'elio come un gas perfetto, con $C_P = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$.

Nel caso di compressione isoentropica di un gas perfetto con calori specifici costanti, si ricava dall'esempio 2.5 che

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \qquad \text{(isoentropica)}$$

Col valore numerico $T_1 = 20 + 273 = 293(\text{K})$, da questa equazione si ricava

$$T_2 = (293)(5)^{0,4} = 557{,}8(\text{K})$$

Quindi $\quad (\Delta T)_S = 557{,}8 - 293 = 264{,}8(\text{K})$

Dalle *(6.16)* e *(1.15)* si ha

$$W_s = -(\Delta H)_S = -C_P(\Delta T)_S \quad \text{(isoentropica)}$$

e $\quad W_s = -\Delta H = -C_P(\Delta T) \quad$ (reale)

Dalla definizione di efficienza di un processo di compressione:

$$\eta = \frac{W_s\ \text{(isoentropica)}}{W_s\ \text{(reale)}} = \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H} = \frac{C_P(\Delta T)_S}{C_P(\Delta T)} = \frac{(\Delta T)_S}{\Delta T}$$

Quindi $\quad \Delta T = (\Delta T)_S/\eta = 264{,}8/0{,}75 = 353(\text{K})$

e $\quad T_2 = T_1 + \Delta T = 293 + 353 = 646(\text{K})$

6.14. Si devono comprimere 1.000.000(ft)³/(h) di metano [portata misurata a 1(atm) e 60(°F)] da 100(psia) e 80(°F) fino a 500(psia). Si ritiene che il compressore operi adiabaticamente e con un'efficienza dell'80% rispetto alla compressione isoentropica. Dopo la compressione il metano deve essere raffreddato, alla pressione costante di 500(psia), fino alla temperatura di 100(°F). Quale potenza in cavalli richiederà il compressore e quale scambio termico orario dovrà essere realizzato nel corso del raffreddamento?

Dati per il metano:

A 100(psia) e 80(°F): $\quad H = 407{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m), \quad S = 1{,}450(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$

A 500(psia):

T(°F)	H(Btu)/(lb$_m$)	S(Btu)/(lb$_m$)(R)
100	408,0	1,257
300	530,4	1,441
310	536,9	1,450
320	543,4	1,459
330	549,9	1,467
340	556,4	1,475
350	562,9	1,483
360	569,4	1,490

Ad 1(atm) e 60(°F) il metano si comporta con buona approssimazione come un gas perfetto, e quindi la portata molare del gas da comprimere si calcola con la

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}^t}{RT} = \frac{1(\text{atm}) \times 10^6(\text{ft})^3/(\text{hr})}{0{,}7302(\text{atm})(\text{ft})^3/(\text{lb mole})(\text{R}) \times 520(\text{R})} = 2634(\text{lb mole})/(\text{hr})$$

Poiché il peso molecolare del metano è 16, la portata in massa sarà

$$\dot{m} = 16 \times 2634 = 42\,140(\text{lb}_m)/(\text{hr})$$

Nel caso di processo adiabatico reversibile la compressione verrebbe realizzata ad entropia costante. Quindi, dai dati forniti (v. anche fig. 6-10),

$$S_2' = S_1 = 1{,}450(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

A 500(psia) lo stato che corrisponde a questo valore di entropia possiede una temperatura di 310(°F) ed un'entalpia $H_2' = 536{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$. Quindi

$$(\Delta H)_S = 536{,}9 - 407{,}0 = 129{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

L'efficienza del processo di compressione è

$$\eta = \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H}$$

Pertanto la variazione reale di entalpia è data da

$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{129{,}9}{0{,}8} = 162{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

e, tenendo conto che $W_s = -\Delta H$, il lavoro utile richiesto per la compressione è 162,4(Btu)/(lb$_m$). La potenza necessaria si calcola come segue:

$$\text{potenza} = \frac{162{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \times 42\,140(\text{lb}_m)/(\text{hr})}{60(\text{min})/(\text{hr}) \times 42{,}408 \dfrac{(\text{Btu})/(\text{min})}{(\text{HP})}} = 2690(\text{HP})$$

L'entalpia finale vera del metano dopo la compressione è

$$H_2 = H_1 + \Delta H = 407{,}0 + 162{,}4 = 569{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

e a questo valore corrisponde una temperatura di 360(°F).

Nello scambiatore che raffredda il metano non viene speso lavoro, e i termini di energia cinetica e potenziale dovrebbero essere trascurabili. Quindi la (*6.10*) diventa

$$\dot{Q} = \dot{m}\Delta H = 42\,140(\text{lb}_m)/(\text{hr}) \times [408{,}0 - 569{,}4](\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$
$$= -6{,}801 \times 10^6(\text{Btu})/(\text{hr})$$

6.15. Si deve comprimere dell'etilene da uno stato iniziale di 1(atm) e 21(°C) fino alla pressione finale di 18(atm) per mezzo di un compressore adiabatico continuo. Se la compressione avviene con un'efficienza del 75% rispetto al processo isoentropico, quanto lavoro si deve spendere e quale sarà la temperatura finale dell'etilene? L'equazione del viriale (*5.22*) descrive con sufficiente accuratezza il comportamento volumetrico dell'etilene e il secondo coefficiente del viriale si può ricavare dalla correlazione generalizzata del paragrafo 5.5. Il calore specifico molare dell'etilene nello stato di gas perfetto è espresso, in funzione della temperatura, dalla

$$C_P' = 2{,}83 + 28{,}60 \times 10^{-3}T - 8{,}73 \times 10^{-6}T^2 \qquad (1)$$

dove T è in (K) e C_P' in (cal)/(g mole)(K).

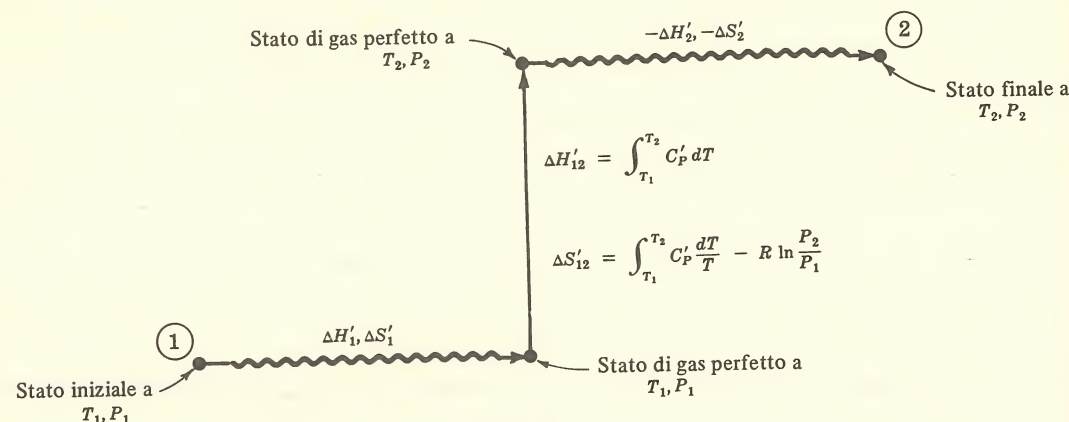



Fig. 6-18

Questo problema è simile al problema 5.23, in quanto occorre scegliere un percorso di calcolo per determinare la variazione delle proprietà termodinamiche del gas fra lo stato iniziale e quello finale. Tenendo conto dei dati a disposizione il cammino più conveniente è quello mostrato nella fig. 6-18. La difficoltà in questo caso consiste nell'essere incognita la temperatura finale T_2, senza la quale non si possono determinare $\Delta H_2'$ e $\Delta S_2'$. Pertanto occorre assegnare a T_2 un valore di tentativo nell'intento di procedere verso la soluzione vera del problema.

Se si considera la compressione isoentropica dell'etilene, allora la condizione imposta al processo è $S_2 = S_1$, cioè

$$\Delta S_1' + \Delta S_{12}' - \Delta S_2' = 0$$

ovvero

$$\Delta S_1' + \int_{T_1}^{T_2} C_P' \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} - \Delta S_2' = 0 \qquad (2)$$

L'unico modo di determinare il valore di T_2 che soddisfa questa equazione è quello di procedere per tentativi. Per giungere ad una stima di massima di T_2 si può usare l'espressione valida per un gas perfetto con calori specifici costanti:

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Un valore approssimato di γ può essere ricavato dalla $\gamma = C_P'/C_V' = C_P'/(C_P' - R)$, dove C_P' è valutato per mezzo della (*1*) alla $T_1 = 21 + 273 = 294(\text{K})$. Si ha così

$$C_P' = 2{,}83 + 28{,}60 \times 10^{-3} \times 294 - 8{,}73 \times 10^{-6} \times (294)^2$$
$$= 10{,}5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

e

$$\gamma = \frac{10{,}5}{10{,}5 - 2{,}0} = 1{,}235 \qquad \text{ovvero} \qquad \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{0{,}235}{1{,}235} = 0{,}19$$

La stima preventiva di T_2 risulta quindi

$$T_2 = 294 \times (18)^{0{,}19} = 509(\text{K})$$

Facendo uso di questo valore è ora possibile valutare i vari termini della (*2*). Dall'Appendice 3, per l'etilene,

$$T_c = 283{,}1(\text{K}) \qquad P_c = 50{,}5(\text{atm}) \qquad \omega = 0{,}085$$

Nelle condizioni iniziali, che sono fissate,

$$T_{r_1} = 294/283{,}1 = 1{,}04 \qquad P_{r_1} = 1/50{,}5 = 0{,}02$$

e dalle figg. 5-6 e 5-7, in corrispondenza di questo valore di T_{r_1}, si ricava

$$B^0 = -0{,}31 \qquad B^1 = -0{,}05$$
$$dB^0/dT_r = 0{,}58 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}76$$

Poiché

$$\frac{\Delta H'}{RT} = P_r\left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right] \qquad (5.49)$$

si ha

$$\frac{\Delta H_1'}{RT_1} = 0{,}02\left[\left(0{,}58 - \frac{-0{,}31}{1{,}04}\right) + 0{,}085\left(0{,}76 - \frac{-0{,}05}{1{,}04}\right)\right] = 0{,}019$$

$$\Delta H_1' = 0{,}019 \times 1{,}987(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 294(\text{K}) = 11(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Analogamente dalla

$$\frac{\Delta S'}{R} = P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \qquad (5.50)$$

si ha

$$\frac{\Delta S_1'}{R} = 0{,}02(0{,}58 + 0{,}085 \times 0{,}76) = 0{,}013$$

$$\Delta S_1' = 0{,}013 \times 1{,}987 = 0{,}03(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

In corrispondenza della trasformazione da P_1, T_1 a P_2, T_2 dell'etilene considerato gas perfetto, si ricava inoltre

$$\Delta S_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} C_P' \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$
$$= \int_{294}^{509}\left(\frac{2{,}83}{T} + 28{,}60 \times 10^{-3} - 8{,}73 \times 10^{-6}T\right)dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$
$$= 2{,}83 \ln \frac{509}{294} + 28{,}60 \times 10^{-3}(509 - 294) - \frac{8{,}73 \times 10^{-6}}{2}[(509)^2 - (294)^2] - 1{,}987 \ln 18$$
$$= 1{,}20(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Nelle condizioni finali di 18(atm) e 509(K) (valore di tentativo)

$$T_{r_2} = \frac{509}{283{,}1} = 1{,}80 \qquad P_{r_2} = \frac{18}{50{,}5} = 0{,}356$$

e quindi si ricava dalla fig. 5-7

$$dB^0/dT_r = 0{,}15 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}05$$

Usando questi valori nella (*5.50*) si ottiene

$$\Delta S_2' = 0{,}11(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Come risultato del calcolo condotto si trova

$$\Delta S = \Delta S_1' + \Delta S_{12}' - \Delta S_2' = 0{,}03 + 1{,}20 - 0{,}11 = 1{,}12 \neq 0$$

Dunque la condizione $S_2 = S_1$ non è soddisfatta. La temperatura di tentativo $T_2 = 509(\text{K})$ è evidentemente troppo alta; si sceglierà quindi un valore più basso e il procedimento di calcolo per tentativi va continuato finché $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$. Il valore di T_2 determinato in tal modo è

$$T_2 = 473(\text{K})$$

E' ora possibile calcolare la variazione di entalpia corrispondente alla compressione isoentropica:

$$(\Delta H)_S = \Delta H_1' + \Delta H_{12}' - \Delta H_2'$$

Il valore di $\Delta H_1'$ è già stato determinato. $\Delta H_{12}'$ si ricava dalla

$$\Delta H_{12}' = \int_{T_1}^{T_2} C_P'\, dT = \int_{294}^{473} (2{,}83 + 28{,}60 \times 10^{-3}T - 8{,}73 \times 10^{-6}T^2)\, dT$$

$$= 2{,}83(473 - 294) + \frac{0{,}0286}{2}[(473)^2 - (294)^2] - \frac{8{,}73 \times 10^{-6}}{3}[(473)^3 - (294)^3]$$

$$= 2235(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Per $T_2 = 473(\text{K})$ e $P_2 = 18(\text{atm})$, si ha

$$T_{r_2} = \frac{473}{283{,}1} = 1{,}67 \qquad P_{r_2} = 0{,}356$$

e dalle figg. 5-6 e 5-7 si ricava

$$B^0 = -0{,}11 \qquad B_1 = 0{,}14$$

$$dB^0/dT_r = 0{,}185 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}078$$

Dalla (*5.49*)

$$\frac{\Delta H_2'}{RT_2} = 0{,}356\left[\left(0{,}185 - \frac{-0{,}11}{1{,}67}\right) + 0{,}085\left(0{,}078 - \frac{0{,}14}{1{,}67}\right)\right] = 0{,}0895$$

$$\Delta H_2' = 0{,}0895 \times 1{,}987 \times 473 = 84(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Quindi

$$(\Delta H)_S = 11 + 2235 - 84 = 2160(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Se l'efficienza di compressione è del 75%, risulta

$$W_s = -\Delta H = \frac{-(\Delta H)_S}{0{,}75} = \frac{-2160}{0{,}75} = -2880(\text{cal})/(\text{g mole})$$

La temperatura finale vera sarà dunque quella a cui corrisponde

$$\Delta H = \Delta H_1' + \Delta H_{12}' - \Delta H_2' = 2880(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Occorre ancora una volta far ricorso ad un calcolo per tentativi. Se si assume $T_2 = 521(\text{K})$, si trova

$$\Delta H_{12}' = 2950(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Per il valore assunto di T_2, $T_{r_2} = 521/283{,}1 = 1{,}84$ e dalle figg. 5-6 e 5-7

$$B^0 = -0{,}08 \qquad B^1 = 0{,}16$$

$$dB^0/dT_r = 0{,}145 \qquad dB^1/dT_r = 0{,}045$$

Dalla (*5.49*) si ricava

$$\Delta H_2' = 71(\text{cal})/(\text{g mole})$$

e quindi

$$\Delta H = 11 + 2950 - 71 = 2890(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Il valore ora calcolato della variazione di entalpia è sufficientemente prossimo al valore richiesto di 2880: si può ormai affermare che la temperatura finale vera dell'etilene è con ottima approssimazione di 521(K), cioè di 248(°C).

6.16. (*a*) Dimostrare che, per un flusso stazionario attraverso un ugello adiabatico di sezione trasversa A, vale la

$$u^2 = -g_c V \frac{dH}{dV}\left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1\right]$$

(*b*) Dimostrare che, se l'efflusso avviene in maniera reversibile, si ha inoltre

(i)
$$u^2 = -g_c V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1\right]$$

(ii)
$$\mathbf{M}^2 - 1 = \frac{d(\ln A)}{d(\ln u)}$$

dove $\mathbf{M}$ è il *numero di Mach*, definito come rapporto fra la velocità u e la velocità del suono nel fluido c, cioè $\mathbf{M} = u/c$.

(*a*) L'equazione di bilancio energetico per un ugello adiabatico è la (*6.13*), che, se scritta in forma differenziale, diventa

$$\frac{dH}{du} = -\frac{u}{g_c}$$

e impone che dH/du sia *sempre negativa*. Si può anche scrivere

$$dH = -\frac{u\,du}{g_c} = -\frac{u^2}{g_c} d(\ln u) = -\frac{u^2}{g_c}\frac{d(\ln u)}{d(\ln V)}\frac{dV}{V}$$

Ricavando u^2 si ha

$$u^2 = -g_c V \frac{dH}{dV}\frac{d(\ln V)}{d(\ln u)} \qquad (1)$$

Se il flusso è stazionario, la portata massima $\dot{m}$ deve essere costante su tutta la lunghezza dell'ugello. La legge di conservazione della massa si esprime quindi

$$\frac{uA}{V} = \dot{m} = \text{costante}$$

dove A è la sezione trasversa dell'ugello. Passando ai logaritmi e differenziando si ottiene

$$d(\ln u) + d(\ln A) - d(\ln V) = 0$$

ovvero

$$\frac{d(\ln V)}{d(\ln u)} = \frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1$$

Sostituendo questa relazione nella (*1*) si giunge al risultato richiesto

$$u^2 = -g_c V \frac{dH}{dV}\left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1\right] \qquad (2)$$

(*b*) Se ora si impone la condizione che il flusso avvenga in modo reversibile oltre che adiabatico, cioè se esso è isoentropico, allora la (*2*) può essere scritta

$$u^2 = -g_c V \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S \left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1\right] \qquad (3)$$

e $(\partial H/\partial V)_S$ può essere determinata dalla relazione generale

$$dH = T\,dS + V\,dP \qquad (3.48)$$

Dividendo quest'ultima equazione per dV ed imponendo la condizione di S costante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

che, sostituita nella (*3*), fornisce il risultato richiesto:

$$u^2 = -g_c V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1\right] \qquad (4)$$

Si noti inoltre che dalla relazione (*3.48*) si ricava $(\partial H/\partial P)_S = V$. Quindi, nel caso di flusso isoentropico, dH/dP è *sempre positiva*.

In acustica si ricava la seguente espressione della velocità del suono:

$$c^2 = -g_c V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

Combinando questa equazione con la (*4*) si ottiene

$$\frac{u^2}{c^2} = \frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} + 1$$

Ricordando la definizione del numero di Mach si ha finalmente

$$\mathrm{M}^2 - 1 = \frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} \qquad (5)$$

In base a questa equazione si possono fare diverse osservazioni a livello qualitativo. Naturalmente occorre considerare tre casi, corrispondenti rispettivamente a

$\mathrm{M} < 1$ (flusso subsonico)

$\mathrm{M} = 1$ (flusso sonico)

$\mathrm{M} > 1$ (flusso supersonico)

Inoltre si tengano presenti i segni delle due derivate

$$dH/du = \ominus \quad \text{e} \quad dH/dP = \oplus$$

Quando $\mathrm{M} < 1$, e il flusso è subsonico, la (*5*) impone che $d \ln A/d \ln u$ sia negativa. Si possono considerare due casi: (1) A decresce nella direzione del flusso mentre u aumenta; (2) A cresce nella direzione del flusso mentre u diminuisce. Se $\mathrm{M} = 1$, il flusso è sonico e dalla (*5*) si ricava $d \ln A/d \ln u = 0$. Vi è un unico caso possibile: (3) A è costante. Quando $\mathrm{M} > 1$, il flusso è supersonico e dalla (*5*) si deduce che $d \ln A/d \ln u$ deve essere positiva. I casi possibili sono ancora due: (4) A cresce e u decresce; (5) A decresce e u decresce. Le conclusioni qualitative che discendono dalle equazioni in esame sono riassunte caso per caso nella tabella qui sotto.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\mathrm{M} < 1$		$\mathrm{M} = 1$	$\mathrm{M} > 1$	
$\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} = \ominus$		$\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} = 0$	$\frac{d(\ln A)}{d(\ln u)} = \oplus$	
Il flusso è subsonico		Il flusso è sonico	Il flusso è supersonico	
A decresce (convergente) u cresce H decresce P decresce **ugello convergente**	A cresce (divergente) u decresce H cresce P cresce **diffusore divergente**	A è costante u può crescere o decrescere H e P possono crescere o decrescere **Condizioni locali che si hanno ad un estremo o alla transizione fra il regime subsonico e quello supersonico**	A cresce (divergente) u cresce H decresce P decresce **ugello divergente**	A decresce (convergente) u decresce H cresce H cresce **diffusore convergente**

Il caso (1) è costituito dal familiare ugello convergente attraverso cui un fluido fluisce aumentando costantemente la sua velocità man mano che la pressione diminuisce (v. fig. 6-19). La velocità limite è la velocità del suono e, nel caso di flusso isoentropico, questa velocità limite può essere raggiunta solo all'uscita dell'ugello dove l'area della sezione trasversa diventa costante.

Il caso (2) riguarda quei dispositivi che ricevono una corrente ad alta velocità (purché subsonica) e fanno diminuire questa velocità convertendo l'energia cinetica in energia interna, con un relati-

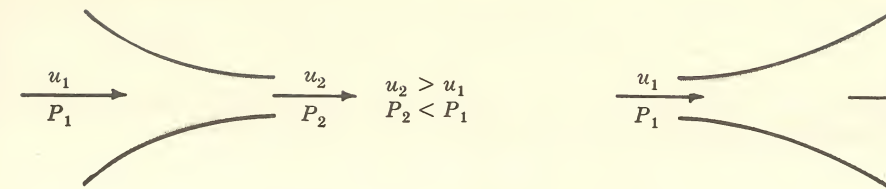



Fig. 6-19

Fig. 6-20

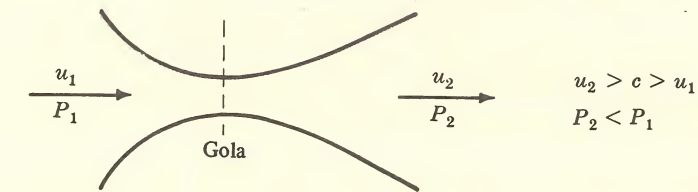



Fig. 6-21

vo aumento di entalpia e pressione (v. fig. 6-20). Un tal dispositivo viene chiamato diffusore. I diffusori vengono ad esempio usati normalmente per comprimere l'aria che alimenta i motori degli aerei a reazione.

Il caso (4) è di nuovo relativo ad un ugello, ma ad un ugello *divergente*. Una volta che il flusso ha raggiunto la velocità del suono, un ulteriore aumento di velocità si può realizzare soltanto se la sezione dell'ugello cresce. Pertanto l'ugello divergente è quasi sempre usato come parte di un ugello convergente-divergente in cui si combinano i casi (1) e (4) (v. fig. 6-21). Alla gola, dove il tratto convergente e quello divergente si collegano, il flusso è sonico e si ha una transizione dal regime subsonico al regime supersonico, cioè si cade nel caso (1).

Il caso (5) riguarda di nuovo un diffusore, che *converge* e opera a velocità supersoniche. In un processo isoentropico, come è necessario l'aumento della sezione per accelerare un flusso supersonico, così è necessaria una diminuzione della sezione trasversa per decelerare tale flusso supersonico. Un diffusore di questo genere è usato sugli aerei supersonici per comprimere l'aria in entrata. Per portare l'aria a velocità subsoniche (velocità relative all'aereo) il caso (5) è combinato col caso (2) e si realizza allora un diffusore convergente-divergente. La gola di un simile dispositivo, ove si ha la transizione dal regime supersonico a quello subsonico, è di nuovo da mettere in relazione col caso (3).

6.17. Attraverso un ugello adiabatico e reversibile scorrono $4(\mathrm{lb_m})/(\mathrm{s})$ di vapor d'acqua. Le condizioni di entrata sono $940(°\mathrm{F})$ e $400(\mathrm{psia})$ e la velocità di ingresso è di $30(\mathrm{ft})/(\mathrm{s})$. La pressione di scarico è di $20(\mathrm{psia})$. Tracciare i grafici di V, u e A in funzione di P per l'intero intervallo di pressioni da $400(\mathrm{psia})$ a $20(\mathrm{psia})$ che interessa l'ugello.

L'espressione del primo principio qui appropriata è la (*6.14*):

$$\frac{u^2 - u_1^2}{2g_c} = -(H - H_1)_S$$

dove i simboli u e H privi di indice sono relativi ad un punto qualunque a valle dell'ingresso dell'ugello. Ricavando u si ottiene

$$u = \sqrt{u_1^2 + 2g_c(H_1 - H)_S} \qquad (1)$$

Inoltre si dispone dell'equazione di continuità $\dot{m} = uA/V$ ovvero

$$A = \frac{\dot{m}V}{u} \qquad (2)$$

In corrispondenza dello stato iniziale, dalle tabelle del vapore surriscaldato si ricavano i seguenti valori numerici:

$$V_1 = 2{,}041(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb_m}) \qquad H_1 = 1491{,}5(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m}) \qquad S_1 = 1{,}7407(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb_m})(\mathrm{R})$$

Applicando la (*2*) alle condizioni di ingresso si ha

$$A_1 = \frac{\dot{m}V_1}{u_1} = \frac{4(\text{lb}_m)/(\text{s}) \times 2{,}041(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)}{30(\text{ft})/(\text{s})} \times 144(\text{in})^2/(\text{ft})^2 = 39{,}19(\text{in})^2$$

Si consideri ora un punto dell'ugello ove $P = 395(\text{psia})$. Poiché il processo di espansione entro l'ugello è ritenuto reversibile e adiabatico, esso avviene ad entropia costante. Quindi

$$S = S_1 = 1{,}7407(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

è il valore di S lungo tutto l'ugello. Si ricerca ora, nelle tabelle del vapore surriscaldato, lo stato che corrisponde a $P = 395(\text{psia})$ e $S = 1{,}7407(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$. Nello stato così individuato la temperatura è leggermente maggiore di 936(°F), e quindi interpolando si ricava

$$H = 1489{,}1 \qquad V = 2{,}060$$

La corrispondente velocità si ricava dalla (*1*):

$$u = \sqrt{30^2(\text{ft})^2/(\text{s})^2 - 2 \times 32{,}174(\text{lb}_m)(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2 \times [1491{,}5 - 1489{,}1](\text{Btu})/(\text{lb}_m) \times 778(\text{ft-lb}_f)/(\text{Btu})}$$

$$= 347{,}9(\text{ft})/(\text{s})$$

Mentre dalla (*2*) si ricava l'area della sezione dell'ugello:

$$A = \frac{4 \times 2{,}060}{347{,}9} \times 144 = 3{,}410(\text{in})^2$$

Si continua in questo modo diminuendo sempre più il valore della pressione. I risultati sono riportati nella tabella qui sotto e sono rappresentati in grafico nella fig. 6-22.

P(psia)	H(Btu)/(lb$_m$)	V(ft)^3/(lb$_m$)	u(ft)/(s)	A(in)^2
400	1491,5	2,041	30,0	39,19
395	1489,1	2,060	347,9	3,410
390	1487,2	2,081	464,9	2,578
380	1483,2	2,124	645,3	1,896
350	1471,5	2,266	1000,1	1,305
300	1449,3	2,556	1453,8	1,013
250	1424,0	2,947	1838,5	0,923
200	1394,3	3,504	2206,1	0,915
150	1358,1	4,380	2584,4	0,976
100	1311,1	5,988	3005,4	1,148
80	1287,1	7,111	3199,0	1,280
60	1257,7	8,865	3421,3	1,492
40	1219,4	12,078	3690,9	1,885
30	1194,7	15,050	3854,8	2,249
20	1162,4	20,484	4059,1	2,907

Non è possibile, attraverso uno studio esclusivamente termodinamico, determinare la relazione fra la area della sezione trasversa dell'ugello e la coordinata longitudinale. Questo è un problema che riguarda direttamente la meccanica dei fluidi. In altre parole, la determinazione della forma dell'ugello più adatta a realizzare un flusso quanto più possibile prossimo alle condizioni di reversibilità va fatta in base a criteri di scelta che esulano dalla termodinamica.

6.18. Una corrente d'aria a pressione atmosferica deve essere raffreddata in continuo da 38(°C) a 15(°C) per realizzare il condizionamento termico di un edificio. La quantità d'aria richiesta è di $30(\text{m})^3/(\text{min})$ [misurati a 1(atm) e 25(°C)]. La temperatura dell'aria esterna a cui viene scaricato il calore è di 38(°C). Qual è la potenza minima richiesta da un sistema di refrigerazione progettato per questo scopo?

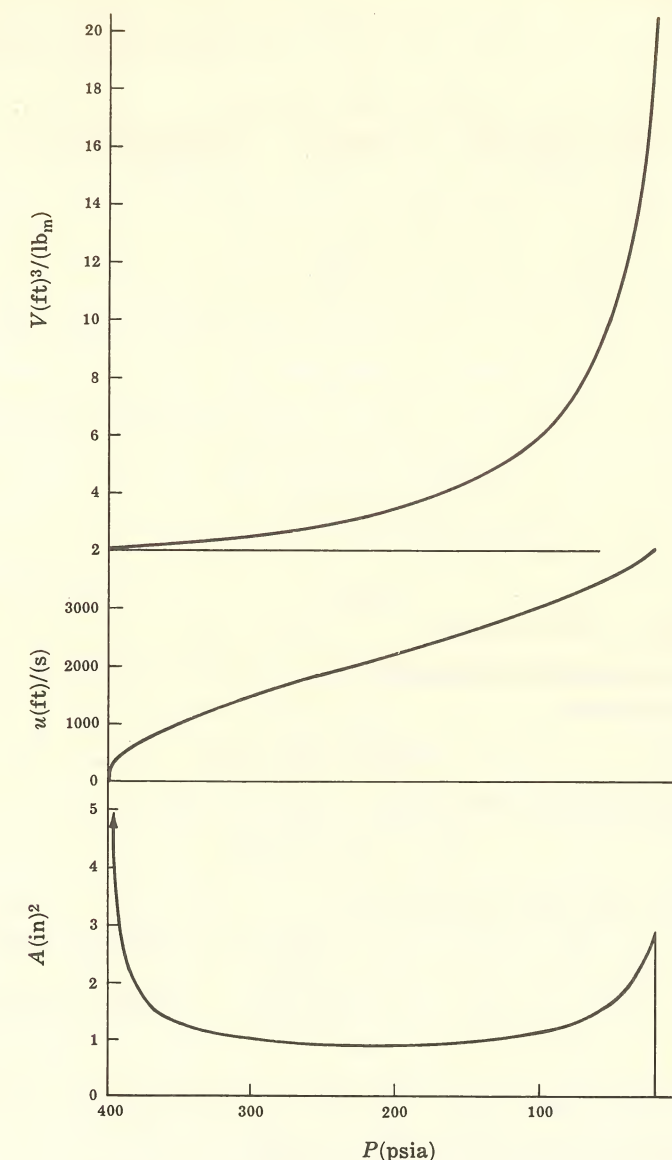



Fig. 6-22

Si considera l'aria come un gas perfetto con $C_P = 7(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$. La quantità d'aria da refrigerare è

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}^t}{RT} = \frac{1(\text{atm}) \times 30(\text{m})^3/(\text{min}) \times [100(\text{cm})/(\text{m})]^3}{82{,}05(\text{cm}^3\text{-atm})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 298(\text{K})} = 1227(\text{g mole})/(\text{min})$$

Il processo che deve essere realizzato è schematizzato in fig. 6-23.

L'equazione di bilancio energetico (*6.10*) può essere scritta, per questo processo, nella forma

$$(\Delta H)\dot{n} = \dot{Q} - \dot{W}_s \qquad (1)$$

dove i termini di energia potenziale e cinetica sono stati considerati trascurabili. Se si vuol determinare il lavoro minimo, allora occorre fare riferimento ad un processo reversibile, e quindi

$$\Delta S_{\text{totale}} = 0$$

Si hanno due variazioni di entropia associate al processo. In primo luogo l'aria subisce una variazione di entropia che vale $(\Delta S)\dot{n}$, e in secondo luogo l'esterno al processo, che agisce come una sorgente termi-

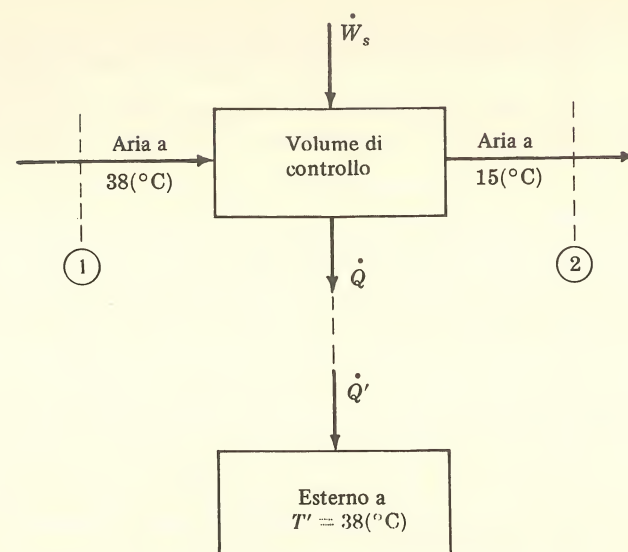



Fig. 6-23

ca, subisce una variazione di entropia pari a $\dot{Q}'/T' = -\dot{Q}/T'$. La somma di queste due variazioni di entropia deve essere zero:

$$(\Delta S)\dot{n} - \dot{Q}/T' = 0 \qquad (2)$$

Eliminando $\dot{Q}$ con una combinazione della (*1*) e della (*2*),si ricava

$$\dot{W}_s = (T'\Delta S - \Delta H)\dot{n}$$

Poiché si suppone che l'aria sia un gas perfetto,

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1) = 7(15 - 38) = -161(\text{cal})/(\text{g mole})$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 7 \ln \frac{273 + 15}{273 + 38} = -0{,}5378(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

E infine

$$\dot{W}_s = [(273 + 38)(-0{,}5378) + 161](1227) = -7680(\text{cal})/(\text{min}) \quad \text{ovvero} \quad -536(\text{J})/(\text{s})$$

La potenza richiesta è quindi 536(W), pari a 0,536(kW).

6.19. Determinare se il seguente processo continuo è possibile o no: dell'azoto a 6(atm) e 21(°C) entra in un'apparecchiatura che non ha alcuna parte mobile ed è perfettamente isolata rispetto all'esterno. Metà dell'azoto esce dall'apparecchiatura a 82(°C), l'altra metà a −40(°C) e ambedue le correnti uscenti hanno una pressione di 1(atm). Si supponga che l'azoto in queste condizioni si comporti come un gas perfetto con $C_P = 7(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$.

Se il primo e il secondo principio della termodinamica non sono violati dal processo immaginato, allora questo è possibile. Il primo principio va espresso per mezzo di un'equazione di bilancio energetico, la quale, per il processo in regime stazionario qui considerato, è data dalla (*6.9*). Se l'apparecchiatura è ben isolata e non contiene parti mobili, si possono assumere nulli sia gli scambi di calore che gli scambi di lavoro utile. Inoltre si possono trascurare i termini di energia cinetica e potenziale, e la (*6.9*) diventa

$$\Delta(\dot{m}H)_{\text{correnti}} = 0$$

Indicando con $\dot{m}'$ la portata massica della corrente in uscita più fredda e con $\dot{m}''$ la portata massica della corrente in uscita più calda, si può scrivere

$$\dot{m}'H_2' + \dot{m}''H_2'' - (\dot{m}' + \dot{m}'')H_1 = 0$$

ovvero

$$\dot{m}'(H_2' - H_1) + \dot{m}''(H_2'' - H_1) = 0$$

Questa equazione si limita a ribadire che la variazione totale di entalpia delle correnti deve essere nulla. Per il particolare processo considerato, $\dot{m}' = \dot{m}''$, e quindi il primo principio impone che

$$(H_2' - H_1) + (H_2'' - H_1) = 0$$

Il secondo principio richiede che la variazione totale di entropia associata al processo sia positiva o, al limite, nulla. Poiché non si ha alcuno scambio termico con l'esterno, questo non subisce alcuna variazione di entropia. La variazione totale di entropia coincide dunque con la variazione di entropia delle correnti, ed è data da

$$\dot{m}'(S_2' - S_1) + \dot{m}''(S_2'' - S_1)$$

Questa quantità deve essere uguale o maggiore di zero. Poiché le due portate massiche sono uguali e positive, un vincolo equivalente è costituito dalla

$$(S_2' - S_1) + (S_2'' - S_1) \geqq 0$$

Per un gas perfetto valgono le equazioni

$$H_2 - H_1 = C_P(T_2 - T_1)$$

$$S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

E, dai dati del problema,

$$P_1 = 6(\text{atm}) \qquad P_2 = 1(\text{atm})$$

$$T_1 = 21(°\text{C}) \quad \text{ovvero} \quad 294(\text{K})$$

$$T_2' = -40(°\text{C}) \quad \text{ovvero} \quad 233(\text{K}) \qquad T_2'' = 82(°\text{C}) \quad \text{ovvero} \quad 355(\text{K})$$

Pertanto $\quad H_2' - H_1 = 7(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times [233 - 294](\text{K}) = -427(\text{cal})/(\text{g mole})$

$$S_2' - S_1 = 7 \ln \frac{233}{294} - 1{,}987 \ln \frac{1}{6} = 1{,}93(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Analogamente $\quad H_2'' - H_1 = 7 \times [355 - 294] = 427(\text{cal})/(\text{g mole})$

$$S_2'' - S_1 = 7 \ln \frac{355}{294} - 1{,}987 \ln \frac{1}{6} = 4{,}88(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

In definitiva si ha

$$(H_2' - H_1) + (H_2'' - H_1) = -427 + 427 = 0$$

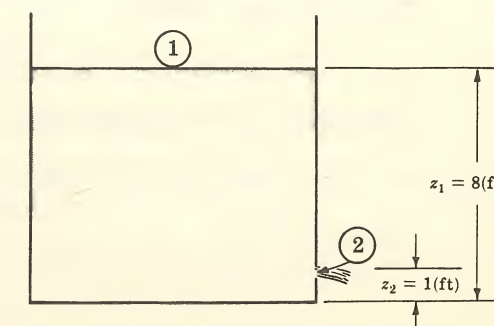
$$(S_2' - S_1) + (S_2'' - S_1) = 1{,}93 + 4{,}88 = 6{,}81(\text{cal})/(\text{K}) > 0$$

Il processo in esame soddisfa dunque i vincoli imposti dai principi della termodinamica ed è quindi *possibile*. Una volta stabilito che un processo è possibile, il successo della realizzazione pratica di un'apparecchiatura particolare che lo realizzi dipende in larga misura dall'ingegnosità del progettista. La termodinamica pone dei limiti a ciò che è possibile realizzare in pratica, ma lascia poi ampio spazio all'invenzione e all'ingegno.

BILANCI DELL'ENERGIA MECCANICA (paragrafo 6.5)

6.20. Da un recipiente pieno d'acqua di 10(ft) di diametro viene fatto defluire il contenuto attraverso un foro laterale di 2(in) disposto ad 1(ft) dal fondo (v. fig. 6-24). Il recipiente è aperto all'atmosfera. Qual è la velocità della corrente d'acqua uscente quando il pelo libero del recipiente è a 8(ft) dal fondo?

Fig. 6-24

Il livello del liquido si abbassa lentamente, ma il rapporto fra il diametro del recipiente e il diametro del foro è così grande che la velocità del pelo libero è sostanzialmente nulla. E' quindi

possibile trattare il deflusso alla stregua di un processo "quasi stazionario", per il quale il volume di controllo, definito come il volume totale dell'acqua contenuta nel recipiente, rimane virtualmente costante. Il fluido non fa e non riceve lavoro utile, così, se inoltre si suppone che l'acqua sia un fluido non viscoso e incompressibile, si può applicare l'equazione di Bernoulli (*6.18*) fra le sezioni 1 (pelo libero del recipiente) e 2 (sulla corrente del liquido uscente). Si può dunque scrivere

$$\frac{P_2 - P_1}{\rho} + \frac{u_2^2 - u_1^2}{2g_c} + (z_2 - z_1)\left(\frac{g}{g_c}\right) = 0$$

Poiché $u_1 \cong 0$ per ipotesi e $P_1 = P_2 =$ pressione atmosferica, ricavando u_2 da questa equazione si ottiene

$$u_2 = \sqrt{2g(z_1 - z_2)}$$

Dalle specificazioni del problema $z_2 = 1\text{(ft)}$ e $z_1 = 8\text{(ft)}$, e quindi

$$u_2 = \sqrt{2 \times 32{,}174\text{(ft)/(s)}^2 \times 7\text{(ft)}} = \sqrt{450{,}4} = 21{,}2\text{(ft)/(s)}$$

La velocità u_1 del pelo libero può essere valutata dall'equazione di continuità applicata al liquido compreso fra il foro di efflusso e un piano parallelo al pelo libero e appena al di sotto di esso. La portata in massa $\dot{m}_1$ attraverso questo piano dovrà essere uguale alla portata in massa $\dot{m}_2$ che attraversa la sezione 2:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2$$

ovvero

$$\frac{u_1 A_1}{V_1} = \frac{u_2 A_2}{V_2}$$

Ma $V_1 = V_2$ in seguito all'ipotesi di incompressibilità e quindi

$$u_1 = u_2\left(\frac{A_2}{A_1}\right) = 21{,}2\text{(ft)/(s)} \times \left[\frac{\frac{2}{12}\text{(ft)}}{10\text{(ft)}}\right]^2 = 5{,}9 \times 10^{-3}\text{(ft)/(s)}$$

La velocità del pelo libero è in effetti trascurabile rispetto a u_2.

6.21. Dell'aria alla pressione di 100(psia) e alla temperatura di 70(°F) entra in un tubo orizzontale a camicia di vapore con una velocità di 100(ft)/(s). Le misure fatte all'uscita del tubo mostrano che l'aria è stata riscaldata fino a 390(°F) e che la pressione è scesa a 97(psia). Quale percentuale della caduta di pressione nel tubo può essere attribuita all'attrito? Si supponga che l'aria si comporti come un gas perfetto.

L'equazione di bilancio dell'energia meccanica (*6.17*) può essere scritta in forma differenziale:

$$-\delta W_s = V\,dP + \frac{u\,du}{g_c} + \frac{g}{g_c}dz + \delta F$$

Poiché non vi sono scambi di lavoro utile né variazioni di quota, essa si riduce a

$$dP = \frac{-u}{Vg_c}du - \frac{\delta F}{V}$$

La portata in massa dell'aria è la stessa all'ingresso e all'uscita del tubo. Quindi dall'equazione di continuità si ha

$$\dot{m}_1 = \frac{u_1 A_1}{V_1} = \dot{m}_2 = \frac{u_2 A_2}{V_2}$$

Inoltre $A_1 = A_2$, e quindi

$$\frac{u_1}{V_1} = \frac{u_2}{V_2} = \frac{u}{V} = \text{costante}$$

L'espressione di dP può dunque essere scritta

$$dP = -\left(\frac{u_1}{V_1 g_c}\right)du - \frac{\delta F}{V}$$

e l'integrale fornisce

$$\Delta P = -\left(\frac{u_1}{V_1 g_c}\right)\Delta u - \int_1^2 \frac{\delta F}{V}$$

La caduta di pressione totale è dunque la somma di due termini, e si può associare il primo di questi termini ad una diminuzione di pressione risultante da un aumento di velocità, mentre il secondo termine tiene conto degli effetti di attrito. Per determinare quest'ultimo termine l'equazione precedente viene riordinata:

$$-\int_1^2 \frac{\delta F}{V} = \Delta P + \left(\frac{u_1}{V_1 g_c}\right)\Delta u$$

Il volume specifico iniziale dell'aria si ricava dalla legge dei gas perfetti:

$$V_1 = \frac{m}{M}\left(\frac{RT}{P}\right) = \frac{1\text{(lb}_m)}{29\text{(lb}_m)/\text{(lb mole)}}\left[\frac{10{,}73\text{(psia)(ft)}^3/\text{(lb mole)(R)} \times 530\text{(R)}}{100\text{(psia)}}\right]$$
$$= 1{,}961\text{(ft)}^3/\text{(lb}_m)$$

Poiché inoltre

$$u_2 = u_1\frac{V_2}{V_1} = u_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 100 \times \frac{850}{530} \times \frac{100}{97} = 165\text{(ft)/(s)}$$

si ha $\Delta u = u_2 - u_1 = 165 - 100 = 65\text{(ft)/(s)}$ e infine

$$-\int_1^2 \frac{\delta F}{V} = -3\text{(lb}_f)/\text{(in)}^2 \times 144\text{(in)}^2/\text{(ft)}^2 + \frac{100\text{(ft)/(s)} \times 65\text{(ft)/(s)}}{1{,}961\text{(ft)}^3/\text{(lb}_m) \times 32{,}174\text{(lb}_m)\text{(ft)/(lb}_f)\text{(s)}^2}$$
$$= -432 + 103 = -329\text{(lb}_f)/\text{(ft)}^2$$

La percentuale di δP che deve essere attribuita all'attrito è quindi $(329/432) \times 100 = 76{,}1\%$.

APPLICAZIONI VARIE

6.22. Dell'acqua a 100(°F) e 1(psia) viene estratta dal condensatore di un impianto a vapore e pompata fino alla pressione di caldaia di 1000(psia). Se la pompa opera in maniera reversibile e adiabatica, quanto lavoro è necessario? Qual è l'aumento di temperatura subito dall'acqua?

A questo processo in regime stazionario si può applicare la (*6.11*), che si riduce in questo caso a $W_s = -\Delta H$ perché non vi è alcuno scambio termico e i termini di energia cinetica e potenziale sono trascurabili per ogni pompa ben progettata. Un modo di valutare ΔH fa capo alla (*3.48*): $dH = T\,dS + V\,dP$. Poiché il processo è reversibile e adiabatico, $dS = 0$ e

$$\Delta H = \int_1^2 V\,dP$$

Quindi il lavoro è fornito dalla

$$W_s = -\int_1^2 V\,dP$$

[Lo stesso risultato si ottiene dall'equazione di bilancio dell'energia meccanica (*6.17*), perché per un processo reversibile $\Sigma F = 0$.] L'acqua a 100(°F) è ben poco compressibile e quindi si può valutare con buona approssimazione l'integrale assumendo che V rimanga costante al suo valore iniziale:

$$W_s \cong -V_1(P_2 - P_1)$$

Dalle tabelle del vapor d'acqua si trova che il volume specifico dell'acqua liquida a 100(°F) è

$$V_1 = 0{,}01613\text{(ft)}^3/\text{(lb}_m)$$

Quindi

$$W_s \cong -0{,}01613\text{(ft)}^3/\text{(lb}_m) \times [1000 - 1]\text{(lb}_f)/\text{(in)}^2 \times 144\text{(in)}^2/\text{(ft)}^2$$
$$\cong -2320\text{(ft lb}_f)/\text{(lb}_m)$$

Occorre ora un'espressione della variazione di temperatura relativa ad una trasformazione isoentropica; una tale espressione si ricava dalla (*3.55*) imponendo $dS = 0$:

$$dT = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad (S \text{ costante})$$

Il coefficiente di dilatazione volumetrica è definito dalla (*3.17*) come

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

e quindi
$$dT = \frac{TV\beta}{C_P}dP \qquad (S \text{ costante})$$

Poiché T, V, β e C_P variano ben poco con la pressione, si può con buona approssimazione assumere per ciascuno di essi un valore costante pari a quello iniziale. Integrando si ottiene allora

$$\Delta T \cong \frac{T_1 V_1 \beta_1}{C_{P_1}} \Delta P$$

Per l'acqua a 100(°F)

$$V_1 = 0{,}01613(\text{ft})^3/(\text{lb}_m) \qquad \beta_1 = 210 \times 10^{-6}(\text{R})^{-1} \qquad C_{P_1} = 1{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(°\text{F})$$

E quindi
$$\Delta T \cong \left[\frac{560(\text{R}) \times 0{,}01613(\text{ft})^3/(\text{lb}_m) \times 210 \times 10^{-6}(\text{R})^{-1}}{1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(°\text{F}) \times 778(\text{ft lb}_f)/(\text{Btu})}\right] \times [999(\text{lb}_f)/(\text{in})^2 \times 144(\text{in})^2/(\text{ft})^2]$$

$$\cong 0{,}35(°\text{F})$$

Questo problema può anche essere risolto mediante l'uso diretto delle tabelle del vapor d'acqua. Per il liquido saturo a 100(°F)

$$H_1 = 68{,}05(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad S_1 = 0{,}12963(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

[Il liquido a 100(°F) e 1(psia) non è in realtà saturo, poiché la pressione di saturazione a questa temperatura è leggermente inferiore ad 1(psia); tuttavia l'effetto di questa piccola differenza di pressione sui valori di H e S è del tutto trascurabile.] Poiché l'operazione di pompaggio è isoentropica, si deve cercare nelle tabelle per il liquido compresso lo stato che corrisponde a

$$S_2 = S_1 = 0{,}12963$$

e a 100(psia). Interpolando si trova che questo stato ha le seguenti proprietà:

$$T_2 = 100{,}36(°\text{F}) \qquad H_2 = 71{,}05(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Quindi
$$W_s = -\Delta H = -(H_2 - H_1) = -(71{,}05 - 68{,}05) = -3(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

ovvero $-2330(\text{ft lb}_f)/(\text{lb}_m)$ e

$$\Delta T = 100{,}36 - 100{,}00 = 0{,}36(°\text{F})$$

Come è evidente i due metodi impiegati per la soluzione forniscono risultati del tutto evidenti.

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

Molti dei problemi qui sotto proposti richiedono, per la soluzione, l'uso di dati ricavati dalle tabelle del vapor d'acqua.

EQUAZIONI DI BILANCIO ENERGETICO (paragrafi da 6.1 a 6.3)

6.23. Una turbina a vapore funziona adiabaticamente e produce 4000(HP). Il vapore viene alimentato alla turbina a 300(psia) e 900(°F). Lo scarico della turbina è costituito da vapor saturo a 1,5(psia), il quale entra in un condensatore dove viene condensato e raffreddato fino a 90(°F). Qual è la portata di vapore alimentata alla turbina? E la portata dell'acqua di raffreddamento alimentata al condensatore, se l'acqua entra a 65(°F) ed è riscaldata a 85(°F)?
Risp. $\dot{m}_{\text{vap}} = 468{,}7(\text{lb}_m)/(\text{min})$; $\dot{m}_{\text{acqua}} = 24.705(\text{lb}_m)/(\text{min})$

6.24. Del vapor saturo a 1(bar) è alimentato con continuità e a bassa velocità ad un compressore dove viene compresso fino a 3(bar). Quindi attraversa un ugello dove si espande di nuovo fino alle condizioni iniziali di vapor saturo a 1(bar). Tuttavia all'uscita dall'ugello il vapore ha una velocità di 600(m)/(s). La portata del vapore è di 2,5(kg)/(s). Si rivela necessario asportare dal compressore un flusso termico di 150(kJ)/(s). Qual è la potenza richiesta per il funzionamento del compressore?
Risp. Potenza = 600(kW)

6.25. Un recipiente chiuso e ben isolato ha un volume di 2500(ft)^3. Inizialmente esso contiene 50.000(lbm) d'acqua a 80(°F), distribuita fra fase liquida e fase vapore. Nel recipiente viene introdotto vapor saturo a 160(psia) finché la pressione non raggiunge 100(psia). Quante libbre massa di vapore vengono aggiunte? *Risp.* 14.210(lb$_m$)

6.26. Un recipiente ben isolato della capacità di 3(m)^3 contiene 1400(kg) di acqua liquida in equilibrio col suo vapore, il quale riempie la parte restante del recipiente. La temperatura iniziale è di 280(°C). Nel recipiente vengono immessi 900(kg) di acqua liquida a 70(°C), mentre non si effettua alcun prelievo. Quanto calore deve essere somministrato al sistema nel corso del processo, se la temperatura nel recipiente non deve cambiare? *Risp.* $748{,}54 \times 10^6$(J)

6.27. Un recipiente ha un volume di 1(m)^3 ed è inizialmente vuoto. L'aria atmosferica filtra nel recipiente attraverso un difetto di saldatura. Il processo è lento e gli scambi termici con l'esterno mantengono il recipiente e il suo contenuto alla temperatura ambiente di 27(°C). Calcolare la quantità di calore scambiata in totale con l'esterno durante il tempo necessario affinché la pressione nel recipiente raggiunga il valore di 1(atm). *Risp.* Q = 101,3(kJ)

6.28. Un processo continuo per liquefare l'azoto comprende uno scambiatore di calore e una valvola di laminazione senza parti mobili. L'azoto entra nel sistema a 100(atm) e 80(°F). Due correnti abbandonano il sistema: la prima è costituita dall'azoto non liquefatto a 70(°F) e 1(atm) e la seconda da azoto liquido ad 1(atm) e in condizioni di saturazione. L'apparecchiatura è ben isolata, tanto che si possono stimare a sole 25(Btu) le infiltrazioni di calore che entrano nel sistema per ogni libbra di azoto alimentata. Quale frazione dell'azoto entrante viene liquefatta nel corso del processo ora descritto?
Dati disponibili: Quando l'azoto a 100(atm) e 80(°F) viene espanso adiabaticamente attraverso una valvola di laminazione fino ad 1(atm), la temperatura scende a 45(°F). Il calore latente di vaporizzazione dell'azoto al suo punto di ebollizione normale di −320,4(°F) è di 2400(Btu)/(lb mole). Il calore specifico dell'azoto gassoso può essere considerato costante al valore di 6,72(Btu)/(lb mole)(°F).
Risp. 2,48%

6.29. Un pistone senza attrito con una sezione trasversa di 0,8(ft)^2 scorre in un cilindro come è mostrato nella fig. 6-25. Il pistone lavora per comprimere una molla, che esercita sul pistone una forza $F = 30\,000x$, dove x è in (ft) e F in (lb$_f$). Nel cilindro è immesso lentamente attraverso una valvola del vapore da una condotta a 600(psia) e 800(°F) e il flusso di vapore viene mantenuto finché la pressione nel cilindro non è di 200(psia). Supponendo che il vapore non scambi calore e che $x_1 = 0$, determinare: (*a*) un'equazione che fornisca $H_2 - H_1 = f(P_2, V_2)$, dove l'indice 2 si riferisce al vapore nel cilindro e l'indice 1 si riferisce al vapore nella condotta; (*b*) l'entalpia e la massa del vapore contenuto nel cilindro alla fine del processo.

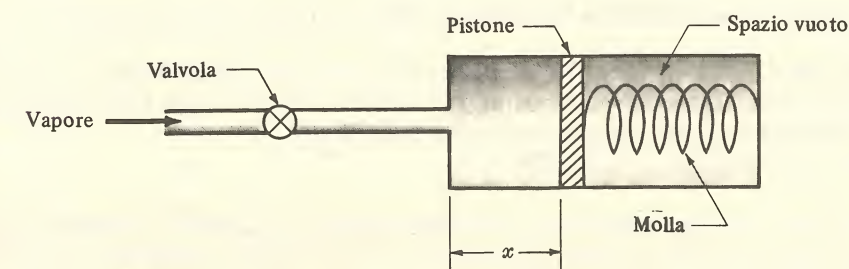



Fig. 6-25

Risp. (*a*) $H_2 - H_1 = P_2 V_2/2$. Si noti che questa equazione va risolta impiegando le tabelle del vapor d'acqua, le quali forniscono una seconda realzione che lega P_2, V_2 e H_2.
(*b*) $H_2 = 1482{,}3(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$, $m_2 = 0{,}1523(\text{lb}_m)$

6.30. Un dispositivo portatile per produrre lavoro consiste in una bottiglia di 1(ft)^3 contenente elio compresso a 2000(psia) e 80(°F) e collegata ad una piccola turbina. Nel corso del funzionamento del dispositivo

l'elio fa girare la turbina finché la pressione nella bottiglia scende a 100(psia). Nel caso di un uso particolare del dispositivo ad alta quota, la turbina scarica a 5(psia). Trascurando tutti gli scambi termici, calcolare il massimo lavoro utile ottenibile dal dispositivo. Si supponga che l'elio sia un gas perfetto con calori specifici costanti $C_V = 3$, $C_P = 5$(Btu)/(lb mole)(R). [Per R può essere quindi assunto il valore di 2(Btu)/(lb mole)(R).] *Risp.* $W_s = 461$(Btu)

APPLICAZIONI DEL SECONDO PRINCIPIO (paragrafo 6.4)

6.31. Due recipienti perfettamente isolati A e B, di egual volume, contengono quantità uguali dello stesso gas perfetto nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Il recipiente A alimenta una piccola turbina che opera in maniera reversibile ed adiabatica e trascina un generatore elettrico; il recipiente B scarica attraverso una valvola isolata. Sia la turbina che la valvola scaricano il gas nell'atmosfera. Lo scarico attraverso i due dispositivi continua finché non cessa spontaneamente. Con riferimento alle operazioni descritte, si possono fare tre scelte alternative per completare ciascuna delle proposizioni seguenti, e precisamente le proposizioni possono essere completate con *eguale alla, maggiore della* o *minore della*. Indicare in ciascun caso qual è la scelta corretta. Si supponga che il gas non subisca scambi termici.

(*a*) Quando lo scarico da ambedue i recipienti è cessato, la temperatura nel recipiente A è ______________ temperatura nel recipiente B.

(*b*) Quando la pressione in ciascun recipiente è scesa a metà del valore iniziale, la temperatura del gas scaricato dalla *turbina* sarà ______________ temperatura del gas che lascia la *valvola.*

(*c*) Nel corso del processo di scarica, la temperatura del gas che esce dalla *turbina* sarà ______________ temperatura del gas che esce dal *recipiente A* nello stesso istante.

(*d*) Nel corso del processo di scarica, la temperatura del gas che esce dalla *valvola* sarà ______________ temperatura del gas che esce dal *recipiente B* nello stesso istante.

(*e*) Quando la pressione nei recipienti ha raggiunto il valore atmosferico, la quantità di gas nel *recipiente A* è ______________ quantità nel *recipiente B.*

Risp. (*a*), eguale alla, (*b*) minore della, (*c*) minore della, (*d*) eguale alla, (*e*) eguale alla.

6.32. Determinare l'efficienza (rispetto ad un'operazione isoentropica) della turbina del problema 6.23.
Risp. 77,36%

6.33. Dimostrare che, per un gas perfetto con calori specifici costanti che scorre in maniera adiabatica e reversibile attraverso un ugello a partire da una pressione iniziale P_1 fino alla pressione finale P_2, vale la

$$u_2 = \sqrt{2g_c C_P T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]}$$

dove u_1 si è supposta trascurabile e C_P è il calore *specifico* del fluido riferito all'unità di peso.

6.34. Dell'aria viene espansa attraverso un ugello a partire da una velocità trascurabile fino ad una velocità di 1100(ft)/(s). Calcolare la diminuzione di temperatura dell'aria, assumendo che l'aria sia un gas perfetto con $C_P = 7$(Btu)/(lb mole)(°F). Il peso molecolare dell'aria è 29.
Risp. Diminuzione di temperatura = 100(°F)

6.35. (*a*) Del vapor saturo a 7(bar), attraversando una turbina, subisce un'espansione reversibile e adiabatica fino ad una pressione di 0,34(bar). Quanto lavoro fa la turbina? (*b*) Se, in corrispondenza delle stesse condizioni iniziali e della stessa pressione finale del caso (*a*), il vapore si espande ancora attraverso una turbina adiabatica, ma in modo irreversibile e produce l'80% del lavoro del caso (*a*), qual è lo stato finale del vapore?
Risp. (*a*) $W_s = 484{,}6$(J)/(g); (*b*) Vapore umido con titolo $x = 0{,}8908$

6.36. Si stanno facendo considerazioni sulla convenienza dell'impiego di un espansore a flusso continuo (turbina a gas) alimentata da gas caldi compressi. Si richiede che i gas vengano scaricati a pressione atmosferica e a 80(°F). Si richiede inoltre che la turbina produca 1250(HP) con una portata di 50(lb mole)(min) di gas. Stimare quali dovranno essere le condizioni iniziali di temperatura e pressione del gas alimentato. Poiché è richiesta solo una stima di massima, assumere che la turbina operi secondo una isoentropica e che il gas sia perfetto con C_P costante al valore di 10,5(Btu)/(lb mole)(°F).

Risp. $T_1 = 181$(°F), $P_1 = 2{,}46$(atm)

6.37. Si comprime adiabaticamente e in continuo del vapor saturo a 15(psia) fino a 70(psia) per mezzo di un compressore centrifugo che funziona adiabaticamente. Determinare il lavoro richiesto e lo stato finale del vapore se l'efficienza è del 75% rispetto alla compressione isoentropica.
Risp. $W_s = -181{,}3$(Btu)/(lb$_m$); vapore surriscaldato a 70(psia) e 601,4(°F)

6.38. In una centrale vengono impiegate in serie due turbine a vapore. Il vapore entra nella prima turbina a 1100(°F) e 950(psia) e viene scaricato dalla seconda turbina a 2(psia). Il sistema è stato progettato in modo che si producano uguali quantità di lavoro nelle due turbine, ed il progetto è basato su un valore dell'efficienza dell'80% rispetto al processo isoentropico *per ciascuna delle due turbine separatamente.* Se le turbine funzionano secondo queste condizioni di progetto, quali saranno le condizioni di temperatura e pressione vigenti nel fluido che lascia la prima turbina ed alimenta la seconda? Qual è l'efficienza globale delle due turbine considerate assieme rispetto all'espansione isoentropica dallo stato iniziale alla pressione finale?
Risp. $T = 586{,}5$(°F), $P = 94{,}6$(psia), $\eta = 83{,}4\%$. Si noti che T e P vanno determinate per tentativi.

6.39. Un recipiente contiene 1(lb$_m$) di vapore ad una pressione di 300(psia) e ad una temperatura di 700(°F). Il recipiente è collegato attraverso una valvola ad un cilindro che contiene un pistone, come si vede in fig. 6-26. Il pistone ha una massa tale che è necessaria una pressione di 100(psia) per sostenerlo. Inizialmente il pistone sta fermo in fondo al cilindro. La valvola presenta un'incrinatura che permette al vapore un lento efflusso dal recipiente al cilindro fintantoché la pressione non diventa uniforme in tutto il sistema. Assumendo che il vapore non scambi calore con l'esterno e che non ci siano scambi di calore fra le due parti del sistema, determinare la temperatura finale nel recipiente e nel cilindro.
Risp. $T_{rec.} = 439{,}3$(°F), $T_{cil.} = 569{,}4$(°F)

6.40. Si deve produrre con continuità del ghiaccio in scaglie a 32(°F) a partire da acqua liquida a 70(°F) e con una portata di 1000(lb$_m$)/(h). Il processo deve impiegare, come unica fonte di energia, vapore di recupero disponibile in condizioni di saturazione a 25(psia). Il calore di scarto viene scaricato all'atmosfera. In una giornata in cui la temperatura ambiente è di 80(°F), qual è il valore minimo in assoluto della portata di vapore richiesta per l'operazione?
Risp. 69(lb$_m$)/(h)

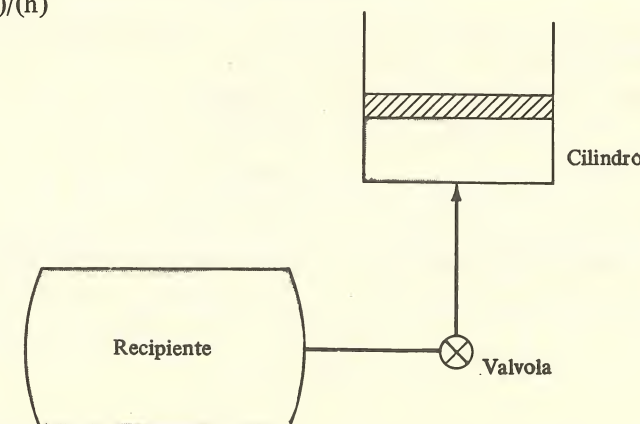



Fig. 6-26

CAPITOLO 7

Termodinamica chimica

Nei capitoli precedenti sono stati trattati principalmente i sistemi contenenti una singola specie chimica. Tuttavia molti sistemi di interesse pratico contengono due o più specie chimiche distinte. Inoltre un sistema può essere formato da diverse fasi e la distribuzione delle specie tra le fasi è raramente uniforme. Infine, alcune delle specie di un sistema possono prendere parte a reazioni chimiche, che alterano la composizione del sistema. In questo capitolo vengono trattati questi sistemi dal punto di vista degli equilibri di fase e chimici.

Una trattazione quantitativa di questi argomenti richiede l'impiego di metodi per la descrizione delle proprietà termodinamiche delle miscele. Quindi i paragrafi da 7.1 a 7.5 costituiscono un'introduzione alla termodinamica delle soluzioni. Nei paragrafi rimanenti vengono trattati l'equilibrio di fase (paragrafi 7.6 e 7.7) e l'equilibrio chimico (paragrafi 7.8 e 7.9). A causa della natura propedeutica del presente testo, gli esempi ed i problemi di questi ultimi quattro paragrafi sono limitati alle più semplici applicazioni della teoria; tuttavia, è stato incluso materiale sufficiente da poter servire come base per la risoluzione di problemi più complessi.

7.1 PROPRIETA' MOLARI PARZIALI

Nel paragrafo 3.6 si è trovato che il potenziale chimico μ_i gioca un ruolo fondamentale nella descrizione dell'equilibrio di fase. Secondo la *(3.40)*, μ_i può essere definito come una derivata rispetto al numero di moli della funzione di Gibbs:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.40)$$

Per una miscela di composizione costante, le derivate di μ_i rispetto alla temperatura e alla pressione sono date da

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.45)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (3.46)$$

Si può quindi prevedere dalle *(3.40)*, *(3.45)* e *(3.46)* che funzioni della forma

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \qquad (7.1)$$

saranno importanti nella trattazione delle proprietà termodinamiche delle soluzioni, particolarmente per quel che riguarda le considerazioni sull'equilibrio di fase. Le funzioni $\bar{M}_i$, chiamate *proprietà molari parziali*, hanno infatti un significato generale per la termodinamica delle soluzioni, sia che si debba avere a che fare con calcoli di equilibrio di fase oppure no.

Si osserva sperimentalmente che per sistemi monofase a T e P costanti, certe funzioni termodinamiche, come il volume totale V^t, l'entalpia totale H^t, ecc., sono funzioni omogenee di primo grado nei numeri di moli n_i (o nelle masse m_i). Cioè, dato un sistema contenente i nume-

ri di moli $n_1, n_2, \ldots, n_m$ ed avente una proprietà totale M^t, si trova che aumentando ciascun numero di moli dello stesso fattore α, a T e P costanti, si ottiene un nuovo valore αM^t delle proprietà. Le proprietà M^t conformi a questo comportamento sono proprietà *estensive*. Come verrà mostrato nel problema 7.1, le proprietà totali estensive M^t $(= nM)$ sono legate alle corrispondenti proprietà molari parziali $\bar{M}_i$ dalla

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i \qquad (7.2)$$

Dividendo la *(7.2)* per il numero totale di moli n, si ottiene un'espressione per la proprietà molare M in termini delle $\bar{M}_i$ e delle frazioni molari x_i:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \qquad (7.3)$$

E' evidente in base alla *(7.3)* che le $\bar{M}_i$, come M, sono proprietà *intensive*. Cioè, sebbene possano essere in generale funzioni di T, di P e delle x_i, esse non dipendono dall'estensione del sistema. Per una sostanza pura, $\bar{M}_i$ è uguale ad M_i, la proprietà molare di i puro (si vedano, per es., i problemi 3.11 e 3.32).

Se si preferisce trattare con le *masse* (anziché con i numeri di moli) dei componenti del sistema, si ottengono equazioni analoghe alle *(7.1)*-*(7.3)* con m_i al posto di n_i e con m al posto di n. In tal caso, x_i è la frazione in peso di i e le M_i vengono chiamate proprietà *specifiche* parziali. La maggior parte delle equazioni di questo capitolo sarà sviluppata su una base molare, ma la conversione in una base specifica comporta semplicemente l'effettuazione delle suddette sostituzioni formali.

Esempio 7.1. Un gruppo di studenti disponeva di una fornitura di alcool da laboratorio contenente 96% in peso di etanolo e 4% in peso di acqua. Come lavoro sperimentale essi decisero di convertire 2 litri di questo materiale in vodka, avente una composizione del 56% in peso di etanolo e del 44% in peso di acqua. Desiderando di effettuare l'esperienza con cura, gli studenti fecero ricerche in letteratura e trovarono i seguenti dati di volume specifico parziale per miscele etanolo-acqua a 25(°C) e ad 1(atm):

	nell'etanolo al 96%	nella vodka
$\bar{V}_{H_2O}$	0,816(cm)³/(g)	0,953(cm)³/(g)
$\bar{V}_{EtOH}$	1,273(cm)³/(g)	1,243(cm)³/(g)

Il volume specifico dell'acqua a 25(°C) è 1,003(cm)³/(g). Quanti litri d'acqua dovrebbero venire aggiunti ai 2(litri) di alcool da laboratorio e quanti litri di vodka si otterrebbero?

Sia m_w la massa di acqua aggiunta alla massa m_a di alcool da laboratorio per produrre una massa m_v di vodka. Il bilancio materiale totale è

$$m_a + m_w = m_v$$

ed un bilancio materiale dell'acqua fornisce

$$0{,}04\, m_a + m_w = 0{,}44\, m_v$$

Risolvendo queste equazioni rispetto ad m_w e ad m_v in termini di m_a, si ottiene:

$$m_w = 0{,}7143\, m_a \qquad m_v = 1{,}7143\, m_a$$

I volumi *totali* V_w^t, V_a^t, e V_v^t sono legati alle masse corrispondenti attraverso i volumi specifici:

$$V_w^t = m_w V_w \qquad V_a^t = m_a V_a \qquad V_v^t = m_v V_v$$

e quindi le equazioni per il calcolo di V_w^t e per V_v^t sono

$$V_w^t = 0{,}7143 \frac{V_w V_a^t}{V_a} \qquad V_v^t = 1{,}7143 \frac{V_v V_a^t}{V_a}$$

Secondo la (*7.3*), il volume specifico di una soluzione binaria è dato in termini dei volumi specifici parziali dei componenti dalla

$$V = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2$$

Per l'alcool di laboratorio e per la vodka, quindi:

$$V_a = (0{,}04)(0{,}816) + (0{,}96)(1{,}273) = 1{,}255(\text{cm})^3/(\text{g})$$

$$V_v = (0{,}44)(0{,}953) + (0{,}56)(1{,}243) = 1{,}115(\text{cm})^3/(\text{g})$$

ed in base ai dati del problema

$$V_w = 1{,}003(\text{cm})^3/(\text{g}) \qquad V_a^t = 2000(\text{cm})^3$$

Sostituendo questi valori nelle equazioni per V_w^t e per V_v^t si ottiene:

$$V_w^t = (0{,}7143)\frac{(1{,}003)(2000)}{(1{,}255)} = 1142(\text{cm})^3 = 1{,}142(\text{litri}) \text{ e}$$

$$V_v^t = (1{,}7143)\frac{(1{,}115)(2000)}{(1{,}255)} = 3046(\text{cm})^3 = 3{,}046(\text{litri})$$

Si noti che il volume totale del materiale mescolato è 2,000 + 1,142 = 3,142(litri), mentre si ottengono soltanto 3,046(litri) di vodka.

E' conveniente riscrivere la definizione (*7.1*) in termini delle variabili intensive M ed x_i. Intanto, sviluppando la derivata si ha:

$$\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = M\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + n\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Ma $\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = 1$ e la (*7.1*) diventa

$$\bar{M}_i = M + n\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{7.4}$$

D'altra parte la proprietà intensiva M di una miscela ad m componenti è una funzione di T, di P e di $m - 1$ frazioni molari indipendenti. Per comodità si scelgano come frazioni molari indipendenti le $x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_m$; cioè si elimini la frazione molare x_i del componente in esame. Si può allora scrivere, a T e P costanti,

$$dM = \sum_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_l} dx_k \quad (T \text{ e } P \text{ costanti})$$

dove la somma rispetto a k esclude il componente i e l'indice x_l indica che tutte le frazioni molari,diverse da x_i e da x_k, sono tenute costanti. Dividendo questa equazione per dn_i e vincolandola ad n_j costante, si ottiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \sum_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_l}\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{n_j} \tag{7.5}$$

Si deve trovare ora un'espressione per $(\partial x_k/\partial n_i)_{n_j}$. Per definizione, $x_k = n_k/n$, da cui

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} = -\frac{x_k}{n} \quad \text{per} \quad k \neq i \tag{7.6}$$

Combinando le (*7.4*), (*7.5*) e (*7.6*), si ottiene il risultato desiderato:

$$\boxed{\bar{M}_i = M - \sum_{k\neq i} x_k\left(\frac{\partial M}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_{l\neq k,i}}} \tag{7.7}$$

dove i vincoli sugli indici k ed l sono riportati esplicitamente. L'equazione (*7.7*) è semplicemente, com'è ovvio, una forma alternativa della (*7.1*), da cui è stata derivata. Tuttavia essa trova un più vasto impiego nella trattazione dei dati sperimentali, poiché le composizioni vengono date

generalmente come x_i, piuttosto che come n_i, e poiché di solito interessano le proprietà molari M, anziché le M^t.

Esempio 7.2. Scrivere la (*7.7*) per i componenti di una miscela binaria e mostrare come le $\bar{M}_i$ per un sistema binario si possano ottenere da un diagramma di M in funzione di x_1 a T e P costanti.

Dalla (*7.7*),

$$\bar{M}_1 = M - x_2\frac{dM}{dx_2}$$

ovvero

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1} \tag{7.8}$$

dove si è tenuto conto del fatto che $x_1 + x_2 = 1$ e che $dx_2 = -dx_1$. Dal momento che le condizioni di T e P costanti sono sottintese, vi è soltanto una variabile indipendente e come tale è stata scelta x_1; la derivata dM/dx_1 è stata quindi scritta come una derivata totale. Similmente,

$$\bar{M}_2 = M - x_1\frac{dM}{dx_1} \tag{7.9}$$

In fig. 7-1 è riportato un diagramma che rappresenta M in funzione di x_1. Ad una composizione x_1 qualsiasi, la derivata dM/dx_1 si può ottenere costruendo una tangente alla curva. Se si indicano con I_2 (per $x_1 = 0$) e con I_1 (per $x_1 = 1$) le intersezioni di questa tangente con l'asse delle M, dalla geometria della figura si possono ricavare per dM/dx_1 le due espressioni:

$$\frac{dM}{dx_1} = \frac{M - I_2}{x_1} \quad \text{e} \quad \frac{dM}{dx_1} = I_1 - I_2$$

Risolvendo queste equazioni rispetto ad I_2 e ad I_1, si ottiene

$$I_1 = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1} \qquad I_2 = M - x_1\frac{dM}{dx_1}$$

Dal confronto di queste due equazioni con le (*7.8*) e (*7.9*), si ricava

$$I_1 = \bar{M}_1 \qquad I_2 = \bar{M}_2$$

Quindi i valori di $\bar{M}_i$ per i due componenti di una soluzione binaria sono uguali alle intercette sull'asse delle M della tangente alla curva di M in funzione di x_1 condotta in corrispondenza della composizione che interessa, così come è mostrato nella fig. 7-1. E' chiaro da questa costruzione che una tangente condotta in corrispondenza di $x_1 = 1$ dà $\bar{M}_1 = M_1$ e che la tangente nel punto $x_1 = 0$ $(x_2 = 1)$ dà $\bar{M}_2 = M_2$. Questo risulta chiaramen-

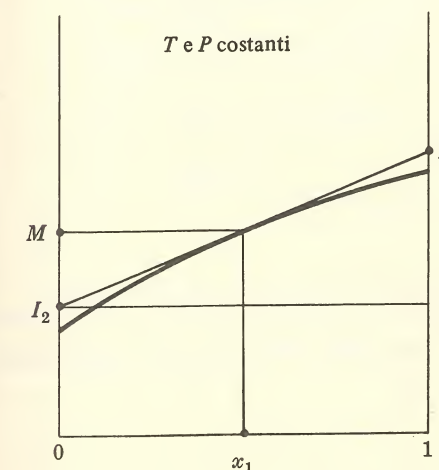



Fig. 7-1

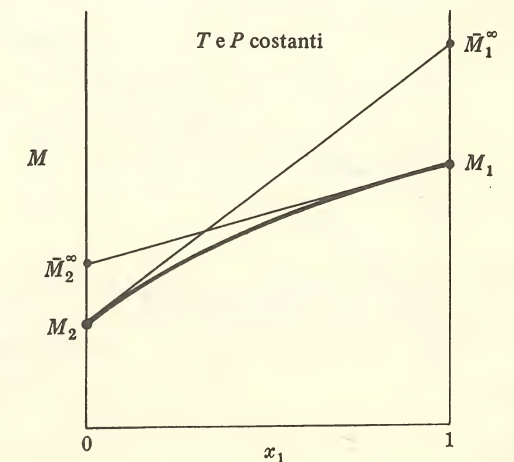



Fig. 7-2

te dalla fig. 7-2 ed è in accordo col requisito secondo cui per una sostanza pura $\bar{M}_i = M_i$. Le altre estremità delle tangenti riportate in fig. 7-2 intersecano gli assi opposti e danno la proprietà molare parziale del componente presente *a diluizione infinita*, indicata con $\bar{M}_i^\infty$. Così, per $x_1 = 1$ ed $x_2 = 0$, $\bar{M}_2 = \bar{M}_2^\infty$, mentre per $x_1 = 0$ ed $x_2 = 1$, $\bar{M}_1 = \bar{M}_1^\infty$.

Un esempio numerico del procedimento ora descritto è illustrato nella fig. 7-3, che mostra un diagramma del volume specifico delle miscele di etanolo ed acqua in funzione della frazione in peso di etanolo a 25(°C) e ad 1(atm). La tangente condotta per $x_{EtOH} = 0{,}5$ dà delle intercette che forniscono i valori di $\bar{V}_{H_2O}$ e di $\bar{V}_{EtOH}$. Si trova così che per una miscela al 50% in peso di etanolo in acqua si ha: $\bar{V}_{H_2O} = 0{,}963(\text{cm})^3/(\text{g})$ e $\bar{V}_{EtOH} = 1{,}235(\text{cm})^3/(\text{g})$. In fig. 7.4 sono riportati i valori di $\bar{V}_i$ ottenuti dalla stessa curva per l'*intero* intervallo di composizione.

7.2 FUGACITA'. COEFFICIENTE DI FUGACITA'

Due funzioni ausiliarie che risultano particolarmente utili nella trattazione termodinamica delle soluzioni sono la *fugacità* f ed il *coefficiente di fugacità* ϕ. Le loro definizioni per i tre casi che interessano sono:

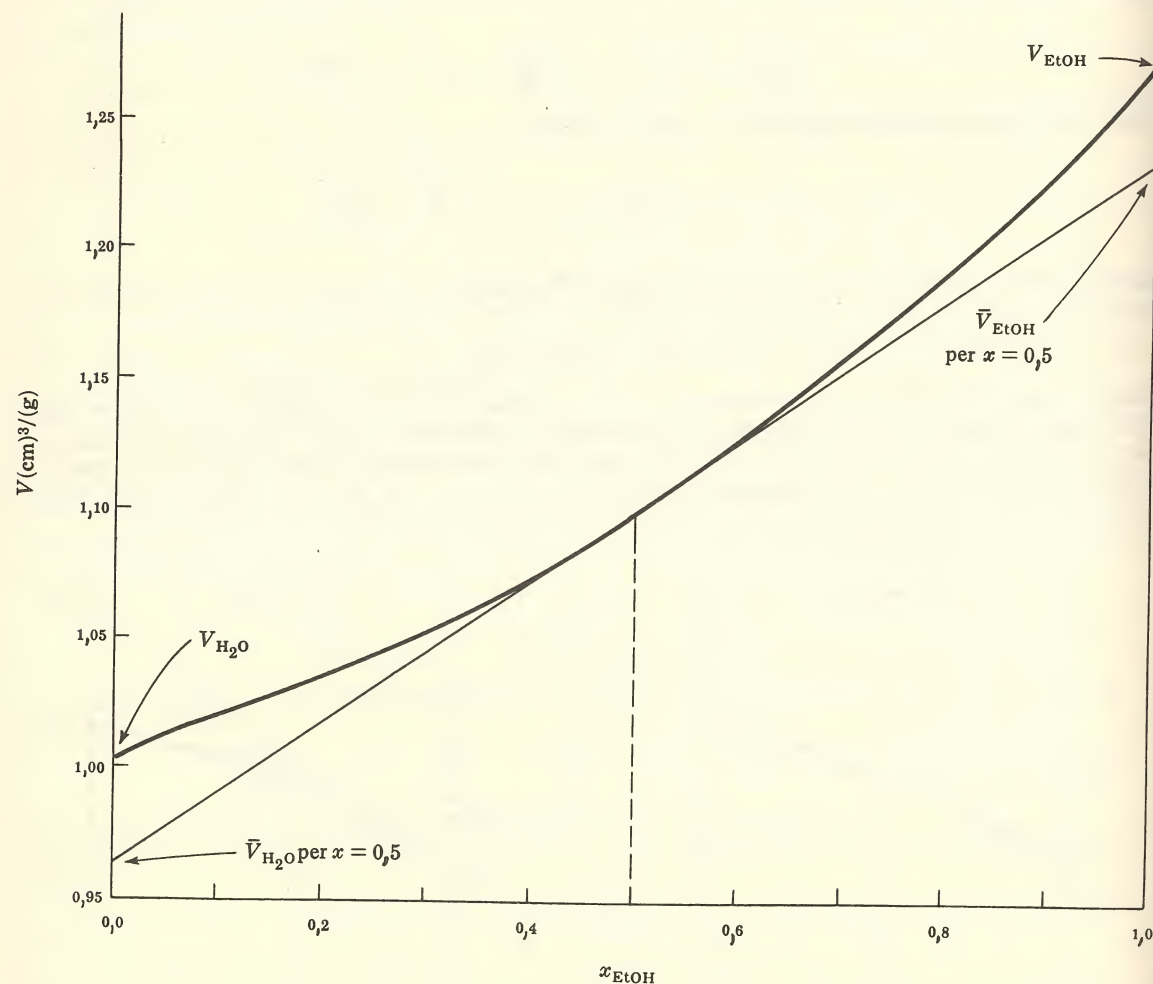



Fig. 7-3

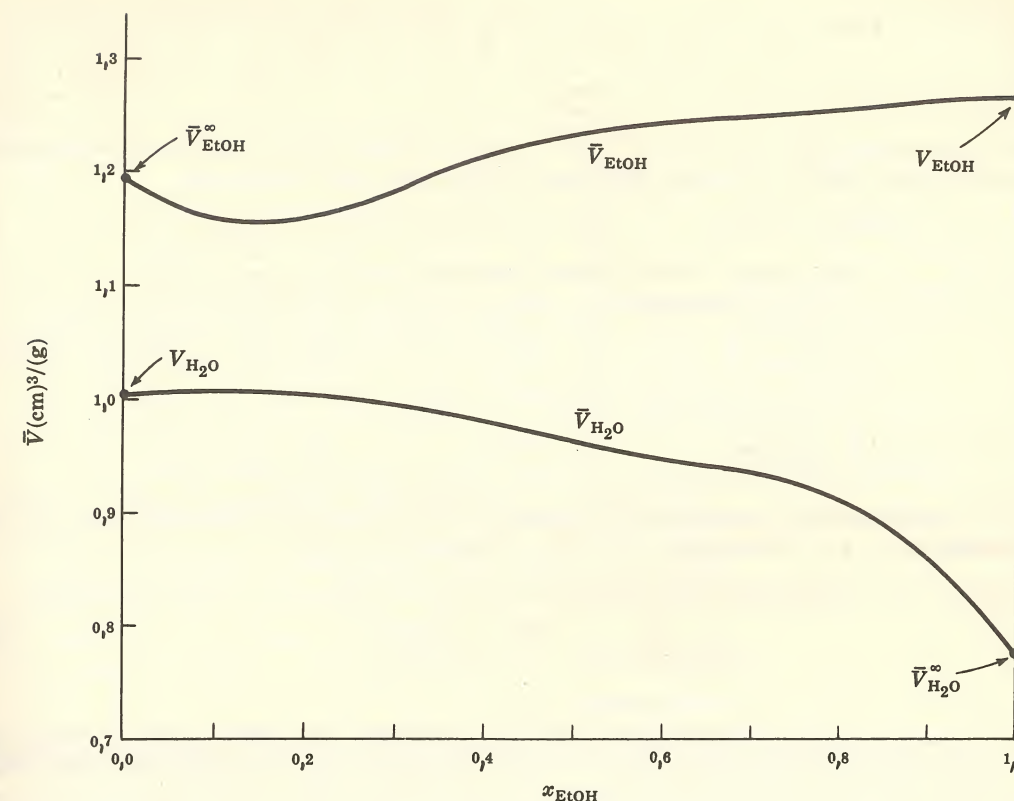



Fig. 7-4

$$\left.\begin{aligned} dG_i &= RT\,d(\ln f_i) \quad \text{(a } T \text{ costante)} \\ \lim_{P\to 0} (f_i/P) &= 1 \\ \phi_i &= f_i/P \end{aligned}\right\} \quad \text{Componente puro}$$

$$\left.\begin{aligned} dG &= RT\,d(\ln f) \quad \text{(a } T \text{ costante)} \\ \lim_{P\to 0} (f/P) &= 1 \\ \phi &= f/P \end{aligned}\right\} \quad \text{Miscela}$$

$$\left.\begin{aligned} d\bar{G}_i &= RT\,d(\ln \hat{f}_i) \quad \text{(a } T \text{ costante)} \\ \lim_{P\to 0} (\hat{f}_i/x_iP) &= 1 \\ \hat{\phi}_i &= \hat{f}_i/x_iP \end{aligned}\right\} \quad \text{Componente in soluzione}$$

Le precedenti equazioni sono formalmente simili e possono venire riassunte in forma concisa mediante l'uso di una funzione di Gibbs generalizzata $\mathcal{G}$, di una fugacità $\mathscr{f}$, di una "pressione parziale" $\mathcal{P}$ e di un coefficiente di fugacità φ. Così,

$$d\mathcal{G} = RT\,d(\ln \mathscr{f}) \quad \text{(a } T \text{ costante)} \tag{7.10}$$

$$\lim_{P\to 0} (\mathscr{f}/\mathcal{P}) = 1 \tag{7.11}$$

$$\varphi = \mathscr{f}/\mathcal{P} \tag{7.12}$$

La combinazione della (*7.11*) con la (*7.12*) fornisce un'equazione per il limite a pressione zero di φ:

$$\lim_{P\to 0} \varphi = 1 \qquad (7.13)$$

Le forme appropriate delle (*7.10*)-(*7.13*) per i tre casi speciali possono essere ritrovate scegliendo le specificazioni delle variabili generalizzate in base alla seguente tabella:

	$\mathcal{G}$	f	$\mathcal{P}$	φ
Componente puro i	G_i	f_i	P	ϕ_i
Miscela	G	f	P	ϕ
Componente i in soluzione	$\bar{G}_i\ (=\mu_i)$	$\hat{f}_i$	x_iP	$\hat{\phi}_i$

Con la restrizione di T costante sottintesa, la (*7.10*) fornisce semplicemente un cambiamento di variabili fra $\mathcal{G}$ e f. Integrando la (*7.10*) a T costante, si ha:

$$\Delta\mathcal{G} = RT\ln\left(\frac{f_{\text{finale}}}{f_{\text{iniziale}}}\right) \qquad (7.14)$$

dove $\Delta\mathcal{G} = \mathcal{G}_{\text{finale}} - \mathcal{G}_{\text{iniziale}}$. L'equazione (*7.14*) è di considerevole utilità, poiché essa prende in considerazione sia cambiamenti di pressione e di composizione, sia modificazioni nello stato fisico. Secondo la (*7.11*), f ha le unità di una pressione. Il coefficiente di fugacità φ è adimensionale ed è definito, per la (*7.13*), in modo tale da tendere all'unità come P tende a zero.

Sia f che ϕ sono proprietà intensive; tuttavia, per il modo con cui sono definite, le corrispondenti variabili estensive sono $n\ln f$ ed $n\ln\phi$ anziché nf ed $n\phi$. Poiché $\hat{f}_i$ e $\hat{\phi}_i$ *non* sono legate ad f e a ϕ come proprietà molari parziali, viene qui usato il soprassegno (^) invece del tratto orizzontale su $\hat{f}_i$ e su $\hat{\phi}_i$. Tuttavia, come per le proprietà molari parziali, $\hat{f}_i = f_i$ e $\hat{\phi}_i = \phi_i$ per $x_i = 1$.

Verranno ora sviluppate equazioni per il calcolo di f o di ϕ per un componente puro o per una miscela di composizione costante da dati PVT o da un'equazione di stato termica. Per brevità, l'indice i verrà omesso; tuttavia le equazioni risultanti sono valide per entrambi i casi. Si parte dalla specificazione della (*7.10*):

$$dG = RT\,d(\ln f) \quad (T \text{ costante}) \qquad (7.15)$$

A temperatura e composizione costanti, la (*3.35*) diventa, per una mole di soluzione

$$dG = V\,dP \quad (T \text{ ed } x \text{ costanti}) \qquad (7.16)$$

La combinazione delle (*7.15*) e (*7.16*) fornisce

$$RT\,d(\ln f) = V\,dP \quad (T \text{ ed } x \text{ costanti}) \qquad (7.17)$$

Dalla specificazione della (*7.12*) si ottiene $d(\ln f) = d(\ln\phi) + d(\ln P)$, ovvero

$$d(\ln f) = d(\ln\phi) + \frac{dP}{P} \qquad (7.18)$$

Sostituendo la (*7.18*) nella (*7.17*), trasformando e facendo uso della definizione di Z, si ottiene

$$d(\ln\phi) = (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ ed } x \text{ costanti}) \qquad (7.19)$$

L'equazione (*7.19*) può ora venire integrata dallo stato di pressione zero [in corrispondenza del quale, secondo la (*7.13*) $\phi = 1$] alla pressione P, ottenendo:

$$\ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ ed } x \text{ costanti}) \qquad (7.20)$$

Poiché $f = \phi P$, la corrispondente espressione per $\ln f$ è

$$\ln f = \ln P + \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ ed } x \text{ costanti}) \qquad (7.21)$$

Si possono ricavare facilmente delle equazioni analoghe alle (*7.20*) e (*7.21*) nelle quali la variabile di integrazione è V, anziché P. Esse sono

$$\ln\phi = (Z-1) - \ln Z - \int_\infty^V (Z-1)\frac{dV}{V} \qquad (7.22)$$

$$\ln f = \ln\frac{RT}{V} + (Z-1) - \int_\infty^V (Z-1)\frac{dV}{V} \qquad (7.23)$$

$(T$ ed x costanti$)$

Importanti casi speciali delle (*7.20*)-(*7.23*) si hanno per i gas perfetti, per i quali $Z = 1$. Così

$$\phi_i = \phi = 1 \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (7.24)$$

$$f_i = f = P \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (7.25)$$

Le analoghe equazioni per un componente di una miscela di gas perfetti sono

$$\hat{\phi}_i = 1 \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (7.26)$$

$$\hat{f}_i = y_iP \quad (\text{gas perfetto}) \qquad (7.27)$$

dove y_i è la frazione molare di i in una fase gassosa.

Esempio 7.3. Ricavare un'espressione che fornisca il $\ln\phi$ per un gas descritto dalla (*5.22*) e dalla correlazione generalizzata del paragrafo 5.5. Valutare ϕ ed f per l'anidride carbonica gassosa a -40(°C) ed a 5(atm).

Per ricavare ϕ dalla (*5.22*) si usa l'equazione (*7.20*):

$$\ln\phi = \int_0^P \left(\frac{BP}{RT}\right)\frac{dP}{P}$$

ovvero

$$\ln\phi = \frac{BP}{RT} \qquad (7.28)$$

Ma, per la (*5.39*),

$$B = \frac{RT_c}{P_c}(B^0 + \omega B^1)$$

Sostituendo l'ultima equazione nella (*7.28*) e ricordando le definizioni di P_r e di T_r, si ottiene

$$\ln\phi = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1) \qquad (7.29)$$

Il ϕ per l'anidride carbonica può essere valutato in base alla (*7.29*). Dall'Appendice 3 si ricava $T_c = 304{,}2$(K), $P_c = 72{,}9$(atm) e $\omega = 0{,}225$. Quindi, per le condizioni stabilite:

$$T_r = \frac{273{,}2 - 40}{304{,}2} = 0{,}767 \qquad P_r = \frac{5}{72{,}9} = 0{,}0686$$

e dalla fig. 5-6:

$$B^0 = -0.55 \qquad B^1 = -0{,}45$$

Così:

$$\ln\phi = \frac{0{,}0686}{0{,}767}[-0{,}55 + 0{,}225(-0{,}45)] = -0{,}0582$$

ovvero $$\phi = 0{,}943$$

Poiché $f = \phi P$, il corrispondente valore della fugacità è $f = 0{,}943 \times 5 = 4{,}72(\text{atm})$.

Si può ora determinare la funzione collegata a $\ln f$ come proprietà molare parziale. Per prima cosa, si applichi la (*7.14*) ad un ipotetico cambiamento di stato da una miscela di gas perfetti ad una soluzione reale in uno stato fisico qualsiasi alle stesse T, P e composizione. Con ciò, nella (*7.14*), $\mathcal{G}_{\text{finale}} = G$, $\mathcal{G}_{\text{iniziale}} = G'$, $f_{\text{finale}} = f$, ed $f_{\text{iniziale}} = f'$. Ma, per la (*7.25*), $f' = P$, e la (*7.14*) diventa allora

$$G - G' = RT \ln (f/P) \tag{7.30}$$

Moltiplicando la (*7.30*) per il numero di moli totale n si ha:

$$nG - nG' = RT(n \ln f) - nRT \ln P \tag{7.31}$$

Differenziando la (*7.31*) rispetto ad n_i a T, P ed n_j costanti, si ottiene:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT\left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} - RT \ln P \tag{7.32}$$

dove si è fatto uso della (*7.1*) per identificare i primi due termini come proprietà molari parziali.

Un'espressione alternativa per $\bar{G}_i - \bar{G}_i'$ si può ricavare applicando la (*7.14*) *direttamente* al componente i nella soluzione, considerando ancora una trasformazione dallo stato di gas perfetto allo stato reale alle stesse T, P e composizione. Il risultato è

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i' = RT \ln (\hat{f}_i/x_i P) \tag{7.33}$$

Combinando la (*7.32*) con la (*7.33*), si ha

$$\boxed{\ln (\hat{f}_i/x_i) = \left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}} \tag{7.34}$$

Dal confronto della (*7.34*) con la (*7.1*) si riconosce che la funzione $\ln (\hat{f}_i/x_i)$, anziché la $\ln \hat{f}_i$, è collegata a $\ln f$ come proprietà molare parziale. Si può mostrare in modo simile che $\ln \hat{\phi}_i$ è la proprietà molare parziale corrispondente a $\ln \phi$:

$$\boxed{\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}} \tag{7.35}$$

Le equazioni (*7.34*) e (*7.35*), quando vengano usate insieme alle (*7-20*)-(*7.23*), forniscono il mezzo per ottenere $\hat{f}_i$ e $\hat{\phi}_i$ dalle equazioni di stato. Tali calcoli richiedono le regole di mescolamento per esprimere i parametri caratteristici nell'equazione di stato; nell'esempio 7.4 verrà mostrato come le regole di mescolamento intervengano nelle derivazioni.

Le derivate rispetto a T e rispetto a P di $\ln f$ si ottengono facilmente dalla (*7.30*), riscritta nella forma:

$$\ln f = \frac{G}{RT} - \frac{G'}{RT} + \ln P \tag{7.36}$$

Differenziando la (*7.36*) rispetto a T, si ottiene

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} - \left[\frac{\partial(G'/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}$$

dove l'indice x indica composizione costante. Ma l'equazione di Gibbs-Helmholtz (problema 3.9) fornisce

$$\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -\frac{H}{RT^2} \quad \text{e} \quad \left[\frac{\partial(G'/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -\frac{H'}{RT^2}$$

Ricordando la definizione (*4.13*) dell'entalpia residua $\Delta H'$, si ottiene infine, dalla combinazione delle tre ultime equazioni:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{\Delta H'}{RT^2} \tag{7.37}$$

La derivata rispetto alla pressione si trova in una maniera simile. Differenziando la (*7.36*) rispetto a P, si ha

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} - \left[\frac{\partial(G'/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} + \frac{1}{P}$$

Ma, dalla (*3.38*)

$$\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{V}{RT}$$

$$\left[\frac{\partial(G'/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{V'}{RT} = \frac{(RT/P)}{RT} = \frac{1}{P}$$

La combinazione delle ultime tre equazioni fornisce

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{V}{RT} \tag{7.38}$$

Esempio 7.4. Trovare le espressioni per i $\ln \hat{\phi}_i$ e per i $\ln \hat{f}_i$ dei componenti di una miscela gassosa descritta nell'equazione del viriale troncata (*5.22*). Calcolare e riportare in grafico in funzione della composizione $\hat{\phi}_i$ ed $\hat{f}_i$ per il metano e l'n-esano in una miscela binaria in fase vapore di metano e di n-esano a 75(°C) e ad 1(atm).

L'equazione (*7.28*) dà $\ln \phi$ per la miscela. Sostituendo la (*7.28*) nella (*7.35*), si ottiene

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nBP/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_l}$$

ovvero

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_l} \tag{7.39}$$

dove l'indice n_l sta qui ad indicare che tutti i numeri di moli, meno n_i, sono costanti. Occorre ora la regola di mescolamento per B al fine di valutare la derivata nella (*7.39*). Anziché usare la regola originale (*5.14*), si impiega qui l'espressione equivalente scritta in termini di funzioni δ [problema 5.10, (*5*) e (*6*)]. In tal modo,

$$B = \sum_j y_j B_{jj} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k \delta_{jk} \tag{7.40}$$

dove $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$. Da notare che si sono usati gli indici di somma j e k, invece di i e j, onde evitare un'eventuale confusione con il particolare indice i del componente. Moltiplicando la (*7.40*) per n, si ha

$$nB = \sum_j n_j B_{jj} + \frac{1}{2n} \sum_j \sum_k n_j n_k \delta_{jk}$$

da cui si ottiene

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_l} = B_{ii} - \frac{1}{2n^2} \sum_j \sum_k n_j n_k \delta_{jk} + \frac{1}{n} \sum_j n_j \delta_{ji}$$

$$= B_{ii} - \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k \delta_{jk} + \sum_j y_j \delta_{ji}$$

L'ultimo termine non viene alterato moltiplicandolo per $\sum_k y_k$, poiché la somma delle frazioni molari è unitaria. Con ciò e trasformando, si ottiene infine

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_l} = B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})$$

e la (*7.39*) diventa

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT}\left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right] \tag{7.41}$$

La corrispondente espressione per il $\ln \hat{f}_i$ si trova ora facilmente dalla (*7.41*) utilizzando la definizione (*7.12*). Così

$$\ln \hat{f}_i = \ln y_i P + \frac{P}{RT}\left[B_{ii} + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right] \qquad (7.42)$$

Sebbene le (*7.41*) e (*7.42*) appaiano piuttosto complesse, esse sono le più semplici relazioni di affidabilità reale disponibili per esprimere la dipendenza di $\ln \hat{\phi}_i$ e di $\ln \hat{f}_i$ dalla composizione per i componenti di una miscela gassosa reale. Poiché $\delta_{jj} = 0$ e $\delta_{jk} = \delta_{kj}$, la somma si riduce ad espressioni relativamente compatte anche per miscele contenenti un grande numero di componenti. In particolare per le specie 1 e 2 di una miscela binaria, le (*7.41*) e (*7.42*) forniscono

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}[B_{11} + y_2^2 \delta_{12}]$$
$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}[B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \qquad (7.43)$$

e

$$\ln \hat{f}_1 = \ln y_1 P + \frac{P}{RT}[B_{11} + y_2^2 \delta_{12}]$$
$$\ln \hat{f}_2 = \ln y_2 P + \frac{P}{RT}[B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \qquad (7.44)$$

Per il sistema metano(1)–*n*-esano(2) a 75(°C):

$$B_{11} = -26(\text{cm})^3/(\text{g mole}), \quad B_{22} = -1239(\text{cm})^3/(\text{g mole}), \quad \delta_{12} = 905(\text{cm})^3/(\text{g mole})$$

Le curve di $\hat{\phi}_i$ e di $\hat{f}_i$ ad 1(atm) calcolate dalle (*7.43*) e (*7.44*) con questi valori sono riportate nella fig. 7-5. Nella scala della figura le curve di $\hat{f}_i$ risultano delle linee rette; in realtà esse deviano leggermente dalla linearità a causa dei termini δ_{12} delle (*7.44*). Quando $\delta_{12} = 0$, le (*7.44*) danno l'equazione lineare

$$\hat{f}_i = y_i P \exp\left(\frac{PB_{ii}}{RT}\right) = y_i f_i \qquad (i = 1, 2)$$

dove l'ultima uguaglianza segue dalla (*7.28*). Similmente, lo scostamento delle curve di $\hat{\phi}_i$ da linee rette orizzontali, del tutto evidente in fig. 7-5, dipende dai termini δ_{12} nelle (*7.43*). Quando $\delta_{12} = 0$, le (*7.43*) danno valori *costanti* per $\hat{\phi}_1$ e per $\hat{\phi}_2$:

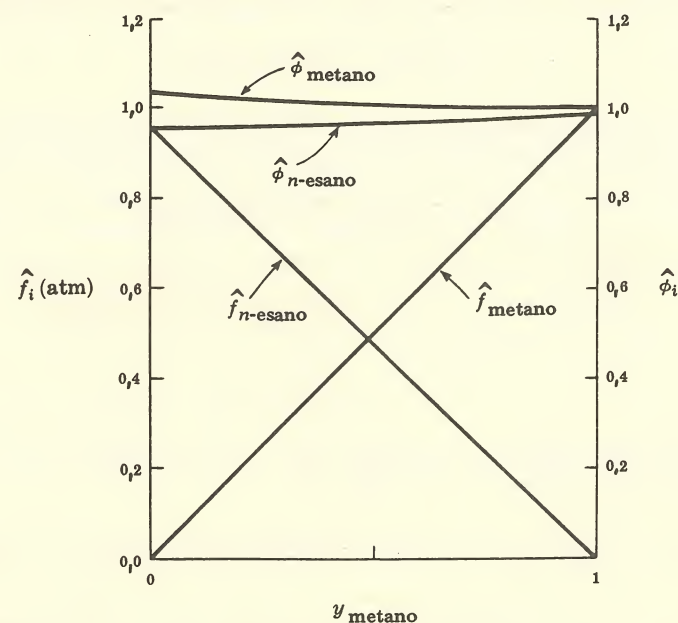



Fig. 7-5

$$\hat{\phi}_i = \exp\left(\frac{PB_{ii}}{RT}\right) = \phi_i \qquad (i = 1, 2)$$

Così le miscele di gas reali per le quali $\delta_{ij} = 0$ presentano un andamento particolarmente semplice di $\hat{\phi}_i$ e di $\hat{f}_i$ alle basse pressioni; nel problema 7.3 viene mostrato come tale comportamento sia una caratteristica delle *soluzioni ideali*.

7.3 L'UGUAGLIANZA DELLE FUGACITA' COME CRITERIO DI EQUILIBRIO DI FASE

Nel paragrafo 3.6 si era trovato che il criterio per l'equilibrio di fase per i sistemi PVT a T e P uniformi poteva essere espresso sinteticamente mediante il potenziale chimico:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (3.76)$$

L'equazione (*3.76*) vale per ciascun componente i di un sistema ad m componenti contenente π fasi all'equilibrio. La relazione tra la fugacità e la funzione di Gibbs espressa nella definizione (*7.10*) permette di ricavare un criterio alternativo per l'equilibrio di fase che spesso risulta di utilità pratica maggiore della (*3.76*).

Si procede applicando la (*7.14*) a ciascun componente i di ciascuna fase p, ponendo $\mathcal{G} = \bar{G}_i = \mu_i$ e $f = \hat{f}_i$:

$$\mu_i^p(\text{finale}) - \mu_i^p(\text{iniziale}) = RT \ln\left[\frac{\hat{f}_i^p(\text{finale})}{\hat{f}_i^p(\text{iniziale})}\right] \qquad (7.45)$$

Poiché la (*7.45*) è valida per cambiamenti sia nella composizione sia nello stato fisico, senza perdere di generalità si può prendere come stato "iniziale" lo stesso per tutte le fasi, e precisamente quello del componente i come esso esiste nella fase π in condizioni di equilibrio. Con ciò, per $i = 1, 2, \ldots, m$,

$$\mu_i^p\ (\text{iniziale}) = \mu_i^\pi$$
$$\hat{f}_i^p\ (\text{iniziale}) = \hat{f}_i^\pi$$

e la (*7.45*) fornisce le seguenti equazioni per μ_i in ciascuna delle fasi da α a $\pi - 1$:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\pi + RT \ln(\hat{f}_i^\alpha/\hat{f}_i^\pi)$$
$$\mu_i^\beta = \mu_i^\pi + RT \ln(\hat{f}_i^\beta/\hat{f}_i^\pi)$$
$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$
$$\mu_i^{\pi-1} = \mu_i^\pi + RT \ln(\hat{f}_i^{\pi-1}/\hat{f}_i^\pi)$$

Sostituendo queste equazioni nella (*3.76*) e trasformando si ha:

$$\ln(\hat{f}_i^\alpha/\hat{f}_i^\pi) = \ln(\hat{f}_i^\beta/\hat{f}_i^\pi) = \cdots = \ln(\hat{f}_i^{\pi-1}/\hat{f}_i^\pi) = 0$$

da cui si ottiene:

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.46)$$

Così la fugacità $\hat{f}_i$ di un componente di un sistema a molte fasi e a molti componenti deve essere la stessa in tutte le fasi in cui esso è presente all'equilibrio. L'equazione (*7.46*) costituisce la più importante giustificazione all'introduzione della fugacità come variabile termodinamica e sarà il punto di partenza per molte delle applicazioni considerate nei paragrafi successivi.

Come esempio di una specifica applicazione della (*7.46*), si consideri l'equilibrio liquido(l)-vapore(v) di un singolo componente puro i. Poiché per un componente puro $\hat{f}_i = f_i$, la (*7.46*) diventa

$$f_i^l = f_i^v \tag{7.47}$$

Similmente, nel punto triplo si ha equilibrio solido(s)-liquido-vapore per il componente i e

$$f_i^s = f_i^l = f_i^v$$

Esempio 7.5. Usando i dati volumetrici desunti dalle tabelle del vapor d'acqua, calcolare e riportare in grafico in funzione di P le grandezze ϕ ed f per l'acqua a 260(°C) ed a pressioni comprese fra 0 e 100(bar).

A 260(°C) la pressione di saturazione dell'acqua è 46,88(bar). Quindi i calcoli richiesti si riferiscono sia alla fase gassosa [da 0 a 46,88(bar)] sia alla fase liquida [da 46,88 a 100(bar)]. Nell'esempio 5.4 si è trovato uno sviluppo del viriale a quattro termini di Z in funzione di $1/V$ che descrive i dati della fase gassosa fino a 46,88(bar) e si possono impiegare questi risultati nel calcolo di ϕ e di f per la fase gassosa:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}$$

L'equazione (*7.22*) si presta ad essere usata con equazioni di stato che danno Z come funzione esplicita di V e da essa si ottiene:

$$\ln \phi^v = \frac{2B}{V} + \frac{3C}{2V^2} + \frac{4D}{3V^3} - \ln Z \tag{7.48}$$

Similmente la (*7.23*) dà:

$$\ln f^v = \ln\frac{RT}{V} + \frac{2B}{V} + \frac{3C}{2V^2} + \frac{4D}{3V^3} \tag{7.49}$$

Nell'esempio 5.4 è stato mostrato che i volumi del vapore a 260(°C) calcolati dall'equazione del viriale a quattro termini erano praticamente identici a quelli dati dalle tabelle del vapor d'acqua. Quindi, nell'applicazione delle (*7.48*) e (*7.49*), si devono soltanto trovare V e Z dai dati nelle tabelle del vapore a ciascuna P ed usare questi valori insieme con i corrispondenti coefficienti del viriale [$B = -142{,}2(\text{cm})^3/(\text{g mole})$, $C = -7140(\text{cm})^6/(\text{g mole})^2$, e $D = 1{,}51 \times 10^6(\text{cm})^9/(\text{g mole})^3$] per calcolare ϕ ed f.

Il suddetto procedimento porta fino a $P^{sat} = 46{,}88(\text{bar})$, pressione al di sopra della quale l'acqua è liquida a 260(°C). Secondo la (*7.47*), nelle condizioni di saturazione di 260(°C) e di 46,88(bar),

$$f^l(\text{sat}) = f^v(\text{sat}) = f^{sat}$$

e similmente

$$\phi^l(\text{sat}) = \phi^v(\text{sat}) = \phi^{sat}$$

per cui i tratti del vapore e del liquido delle curve di ϕ e di f in funzione di P sono continui nel punto corrispondente a P^{sat} ed f^{sat} e ϕ^{sat} calcolati per la fase gassosa possono venire usati come valori di riferimento per determinare le corrispondenti quantità della fase liquida. L'equazione (*7.19*) si può riscrivere nella forma

$$d(\ln \phi^l) = \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (T \text{ costante})$$

Integrando da P_1^{sat} a P e trasformando, si ha:

$$\ln \phi^l = \ln \phi^{sat} - \ln\frac{P}{P^{sat}} + \frac{1}{RT}\int_{P^{sat}}^{P} V\,dP \quad (T \text{ costante}) \tag{7.50}$$

La valutazione dell'integrale che figura nella (*7.50*) richiede un'espressione di V in funzione di P in condizioni isoterme. Per i liquidi, si può impiegare l'equazione di stato di Tait (problema 5.14), scegliendo come stato di riferimento per l'equazione di Tait il liquido saturo:

$$V = V^{sat} - D\ln\left(\frac{P+E}{P^{sat}+E}\right)$$

Sostituendo questa equazione nella (*7.50*) ed integrando, si ottiene

$$\ln \phi^l = \ln \phi^{sat} + \ln\frac{P^{sat}}{P} + \frac{(V^{sat}+D)(P-P^{sat})}{RT} - \frac{D(P+E)}{RT}\ln\left(\frac{P+E}{P^{sat}+E}\right) \tag{7.51}$$

L'espressione corrispondente per $\ln f^l$ è

$$\ln f^l = \ln f^{sat} + \frac{(V^{sat}+D)(P-P^{sat})}{RT} - \frac{D(P+E)}{RT}\ln\left(\frac{P+E}{P^{sat}+E}\right) \tag{7.52}$$

Per l'acqua liquida a 260(°C), $V^{sat} = 22{,}985(\text{cm})^3/(\text{g mole})$ e per pressioni fino a 1400(bar), i parametri di Tait D ed E a 260(°C), ricavati dai dati volumetrici delle tabelle del vapor d'acqua, sono

$$D = 2{,}260(\text{cm})^3/(\text{g mole}) \qquad E = 534{,}4(\text{bar})$$

I valori calcolati per f e per ϕ dalle (*7.48*), (*7.49*), (*7.51*) e (*7.52*) sono riportati in grafico in funzione di P nella figura 7.6. Per un confronto, le linee tratteggiate si riferiscono a tre approssimazioni di uso comune. La prima, contrassegnata come $\phi^v = 1$ e $f^v = P$, corrisponde all'ipotesi di gas perfetto. Per il vapor d'acqua a 260(°C) questa ipotesi conduce ad errori crescenti al crescere della pressione fino alla pressione di saturazione, dove l'errore è di circa il 18%.

La seconda approssimazione, che rappresenta una naturale estensione della prima allo stato liquido, è basata sull'ipotesi che $f^l = P^{sat}$ alla pressione di saturazione ed a tutte le pressioni superiori. Nel casi in esame essa porta ad un errore pressochè uniforme del 18% sia su f^l che su ϕ^l.

La terza approssimazione di comune impiego consiste nell'assumere che $f^l = f^{sat}$ alla pressione di saturazione ed a tutte le pressioni superiori. Questa ipotesi conduce ad errori molto più piccoli della seconda, con un errore massimo del 2,5% a 100(bar) per il caso in esame. In relazione con le (*7.51*) e (*7.52*), quest'ipotesi corrisponde a porre $V^{sat} = D = 0$ e, con riferimento all'equazione di Tait, questo equivale a ritenere nullo il volume del liquido. Un'ipotesi molto migliore consiste nel ritenere il volume del liquido uguale a V^{sat}, non solo alla P^{sat}, ma a tutte le pressioni superiori. In relazione con le (*7.51*) e (*7.52*), questo corrisponde a porre $D = 0$, col che si perviene alle equazioni

$$\ln \phi^l = \ln \phi^{sat} - \ln\frac{P}{P^{sat}} + \frac{V^{sat}(P-P^{sat})}{RT} \tag{7.53}$$

$$\ln f^l = \ln f^{sat} + \frac{V^{sat}(P-P^{sat})}{RT} \tag{7.54}$$

I valori di ϕ^l e di f^l calcolati in base a queste equazioni non sono stati riportati nella fig. 7-6, poichè essi corrispondono ad errori molto piccoli, soltanto dello 0,01% a 100(bar) e dello 0,7% a 500(bar) per l'acqua a 260(°C).

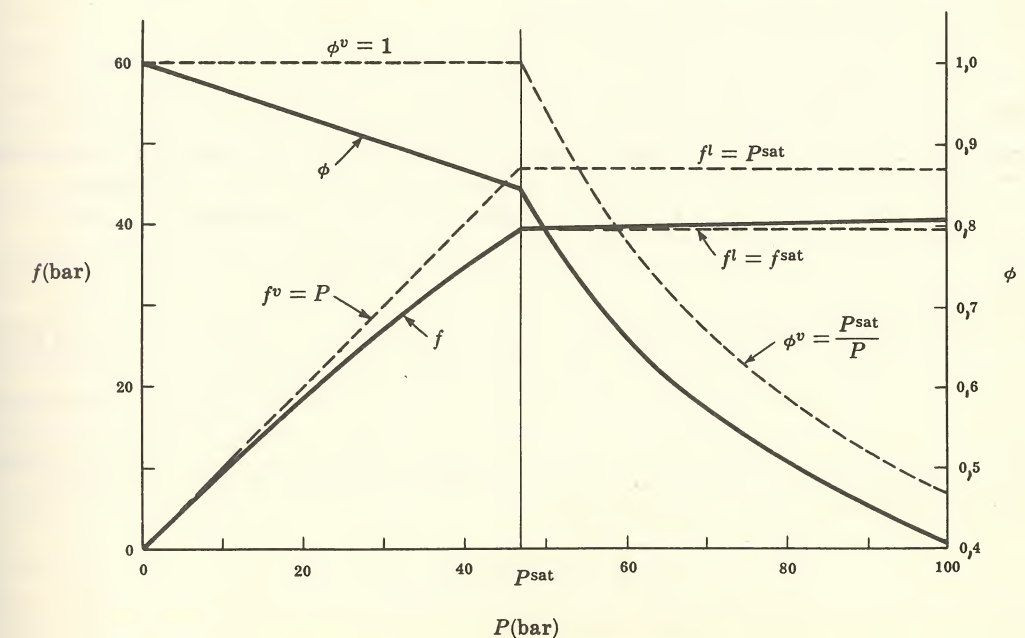



Fig. 7-6

7.4 SOLUZIONI IDEALI. STATI STANDARD. PROPRIETA' DI MESCOLAMENTO. ATTIVITA'

La correlazione e la previsione delle proprietà delle sostanze reali risultano grandemente facilitate qualora si faccia riferimento ad uno standard, ovvero ad un modello di comportamento "ideale", a cui si possa raffrontare il comportamento reale. Simili modelli devono essere semplici e devono riprodurre il comportamento della sostanza reale almeno in qualche condizione limite. Così, come si è visto, il gas perfetto serve come utile modello del comportamento dei gas e rappresenta il comportamento del gas reale al limite per P che tende a zero.

Soluzioni ideali.

Un altro modello di comportamento, adatto per le soluzioni di non-elettroliti, è fornito dalla *soluzione ideale.* Per giustificare la definizione di questo modello, nella fig. 7-7 viene presentato un tipico diagramma di $\hat{f}_i$ in funzione di x_i per un componente di una soluzione binaria a T e P costanti. Due caratteristiche di questo diagramma hanno un significato di particolare interesse. In primo luogo si vede che, come x_i tende ad 1, la curva che rappresenta $\hat{f}_i$ diventa tangente alla linea retta data dall'equazione:

$$\hat{f}_i = x_i f_i$$

dove f_i è la fugacità di i puro, cioè la fugacità per $x_i = 1$. Questa osservazione è espressa in forma matematica dalla

$$\lim_{x_i \to 1} (\hat{f}_i / x_i) = f_i \qquad (7.55)$$

Fig. 7-7

L'equazione (*7.55*) è la *regola di Lewis e Randall.*

La seconda importante caratteristica del diagramma di $\hat{f}_i$ in funzione di x_i si ha all'estremità di bassa concentrazione della curva, dove x_i tende a zero. Si osserva che qui la curva può venire approssimata da una linea retta di pendenza finita. Ciò è indicato nella fig. 7-7 dal fatto che la curva a tratto continuo risulta tangente alla linea tratteggiata superiore ed è espresso in forma matematica dalla

$$\lim_{x_i \to 0} (\hat{f}_i / x_i) = k_i \qquad (7.56)$$

L'equazione (*7.56*) è l'enunciato della *legge di Henry* e k_i, pendenza della tangente limite, è detta *costante di Henry*.

La più semplice relazione possibile fra $\hat{f}_i$ ed x_i è una proporzionalità diretta e la fig. 7-7 e le (*7.55*) e (*7.56*) affermano che tale relazione si ottiene effettivamente per i componenti delle soluzioni reali agli estremi dell'intervallo di composizione. Una soluzione ideale corrisponde ad una estensione di questo comportamento limite; essa è definita come una soluzione per la quale la fugacità di ogni componente è direttamente proporzionale alla sua frazione molare sull'*intero* intervallo di composizione ad una qualsiasi fissata condizione di temperatura e di pressione:

$$\boxed{\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^\circ} \quad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \qquad (7.57)$$

Stati standard.

Il fattore di proporzionalità f_i° è detto *fugacità dello stato standard* del componente i. Si

vede dalla (*7.57*) che quando $x_i = 1$, $\hat{f}_i^{id} = f_i^\circ$, e quindi f_i° viene interpretato come la fugacità del componente i considerato puro alla temperatura ed alla pressione che interessano. Così lo *stato standard* per il componente i in soluzione è uno stato di i puro, o lo stato reale della sostanza i pura o uno stato ipotetico (come verrà precisato più avanti), alle T e P della soluzione.

L'equazione (*7.57*) viene usata in due differenti modi: in primo luogo per dare valori approssimati delle fugacità dei componenti delle soluzioni reali ed, in secondo luogo, per ricavare valori di $\hat{f}_i^{id}$ che servono come valori di riferimento a cui i valori reali possono essere paragonati. In entrambi i casi, soltanto due scelte dello stato standard si sono dimostrate generalmente utili: una è basata sulla regola di Lewis e Randall e l'altra sulla legge di Henry.

La linea tratteggiata inferiore della fig. 7-7 rappresenta l'andamento idealizzato di $\hat{f}_i^{id}$ in funzione di x_i previsto per un componente i in una soluzione ideale nel senso della regola di Lewis e Randall. In questo caso la fugacità dello stato standard f_i° (LR) è la fugacità di i puro, nelle condizioni in cui effettivamente si trova alle T e P della soluzione e nello stesso stato fisico (ad es. liquido o gas) della soluzione stessa. Questo stato standard è invariabilmente usato per componenti che sono stabili nello stesso stato fisico della soluzione alle date T e P; per esempio, per miscele di gas surriscaldati o di liquidi sottoraffreddati. Tuttavia, esiste sempre un intervallo di condizioni di T e P per il quale la curva continua di fig. 7-7 per una data fase (liquido o gas) non può essere determinata poiché la fase stessa diventa instabile ai più alti valori di x_i. In tale caso si deve o estrapolare la curva per trovare f_i° (LR) oppure usare uno stato standard basato sulla legge di Henry.

La linea tratteggiata superiore della fig. 7-7 rappresenta il comportamento di una soluzione ideale nel senso della legge di Henry. La fugacità dello stato standard f_i° (LR) è uguale a k_i, costante della legge di Henry, ed è la fugacità di i puro in uno stato fittizio o ipotetico alla temperatura e alla pressione della soluzione. Sebbene f_i° (HL) sia matematicamente ben definito [si veda la (*7.56*)], per la sua determinazione sono necesari i dati reali relativi alla particolare soluzione a cui esso si applica. A differenza di f_i° (HL), il suo valore dipende dalla natura della soluzione di cui i rappresenta un componente. Gli stati standard basati sulla legge di Henry vengono usati per quelle specie nelle soluzioni liquide che hanno una solubilità limitata e che non esistono pure nello stesso stato fisico della soluzione, ad es. per gas o per solidi disciolti entro liquidi. In questi casi, tuttavia, gli stati standard per il *solvente* sono basati sulla regola di Lewis e Randall.

Uno stato standard per il componente i di una soluzione, così come lo si è definito, è uno stato o reale o ipotetico di i puro alla temperatura e alla pressione della soluzione. Quindi al variare della temperatura e della pressione anche lo stato standard cambia ed altrettanto fanno le proprietà dello stato standard. La sola proprietà dello stato standard fin qui discussa è la fugacità f_i°: tale proprietà è, naturalmente, una funzione di T e di P. Una volta stabilita una relazione tra f_i°, T e P, si possono ricavare le altre proprietà termodinamiche dello stato standard dalle relazioni fra le proprietà delle sostanze pure. Ciò è possibile dato che f è definita dalla (*7.10*) direttamente in relazione alla funzione di Gibbs G e poichè T e P sono le variabili canoniche per la G stessa (v. par. 3.3). Così, dato f_i° come funzione di T e di P, si possono calcolare i valori dello stato standard per il volume V_i°, per l'entalpia H_i°, per l'entropia S_i°, ecc. (si veda il problema 7.5).

Proprietà di mescolamento.

Nel descrivere le proprietà delle soluzioni, si ha spesso a che fare con le variazioni di proprietà provocate dal mescolamento o, più semplicemente, con le cosiddette *proprietà di mescolamento*. Queste funzioni, indicate genericamente col simbolo ΔM, vengono definite come la differenza fra una proprietà molare (o specificata) effettiva di una soluzione M e la media molecolare (o ponderale) delle proprietà molari (o specifiche) dello stato standard M_i° dei componenti della soluzione:

$$\boxed{\Delta M = M - \sum x_i M_i^\circ} \qquad (7.58)$$

Così ΔV è il *volume di mescolamento*:

$$\Delta V = V - \sum x_i V_i^\circ$$

Similmente, ΔH è l'*entalpia di mescolamento*:

$$\Delta H = H - \sum x_i H_i^\circ$$

In maniera analoga si definiscono le altre proprietà di mescolamento.

Esempio 7.6. Una massa m_1 del componente puro 1 viene mescolata, a pressione costante, con una massa m_2 del componente puro 2. Trovare un'espressione per la quantità di calore che deve essere fornita per mantenere la soluzione a temperatura costante. Si assuma che il lavoro di agitazione richiesto per effettuare il mescolamento sia trascurabile e che i componenti puri siano inizialmente alla stessa temperatura della soluzione finale.

Considerando il sistema formato da m_1 e da m_2 insieme, in base all'enunciato del problema si può applicare la (*6.7a*):

$$\sum_R \Delta(mH) = Q \qquad (6.7a)$$

Il processo è rappresentato in fig. 7-8.

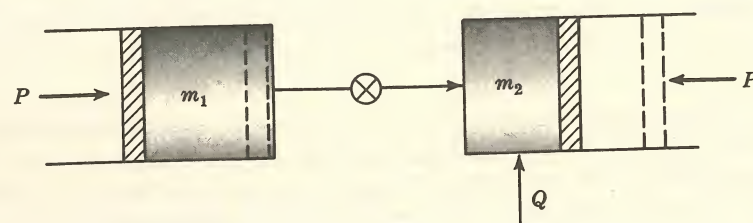



Fig. 7-8

Per il cilindro di sinistra,

$$\Delta(mH) = 0 - m_1 H_1$$

e per il cilindro di destra

$$\Delta(mH) = (m_1 + m_2)H - m_2 H_2$$

dove H è l'entalpia specifica della miscela finale. Ma, per la (*7.58*)

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H$$

dove ΔH è l'entalpia specifica di mescolamento basata sugli stati standard coincidenti con i componenti reali puri (in conformità con la regola di Lewis e Randall) ed x_1 ed x_2 sono le frazioni massiche (o ponderali) di 1 e 2 nella soluzione. Sostituendo le ultime tre equazioni nella (*6.7a*) si ottiene il semplice risultato

$$Q = (m_1 + m_2)\Delta H = \Delta H^t \qquad (7.59)$$

Quindi la quantità totale di calore fornita nel processo suddetto è uguale alla variazione totale di entalpia dovuta al mescolamento. E' per questa ragione che ΔH viene chiamata spesso *calore di mescolamento*. Il tipo di processo ora descritto è realizzabile in laboratorio ed offre un metodo particolarmente sensibile per la determinazione delle proprietà termiche delle soluzioni. Valori negativi di ΔH indicano che il processo di mescolamento è *esotermico*, cioè che il calore viene ceduto dal sistema; viceversa valori positivi rappresentano un mescolamento *endotermico*, per il quale si ha assorbimento di calore.

L'effetto termico *istantaneo* risultante dall'aggiunta di un componente i ad una soluzione si trova dalla forma differenziale della (*7.59*):

$$\delta Q = d\,\Delta H^t = d(m\,\Delta H)$$

dove $m = m_1 + m_2$. Poichè T e P sono costanti, la variazione di ΔH^t è dovuta soltanto all'aggiunta del componente i. Così si può scrivere per questo processo

$$d\,\Delta H^t = d(m\,\Delta H) \equiv \left[\frac{\partial(m\,\Delta H)}{\partial m_i}\right]_{T,P,m_j} dm_i$$

Poichè ΔH è una funzione termodinamica propria, la sua derivata parziale può essere considerata come $\overline{\Delta H}_i$, l'entalpia specificata parziale di mescolamento del componente i in soluzione. L'equazione per δQ diventa allora

$$\delta Q = \overline{\Delta H}_i\, dm_i \qquad (7.60)$$

da cui

$$\overline{\Delta H}_i = \frac{\delta Q}{dm_i} \qquad (7.61)$$

L'equazione (*7.61*) mostra che $\overline{\Delta H}_i$ può venire interpretata come l'effetto termico istantaneo prodotto dall'aggiunta di una massa unitaria di i ad una quantità infinita di soluzione. Queste quantità dipendono dalla composizione della soluzione, come è mostrato a titolo di esempio dalla fig. 7-9 per il sistema acido solforico-acqua a 25(°C). I valori riportati in figura sono stati calcolati dai dati di ΔH con i metodi dell'esempio 7.2. Le due curve per $\overline{\Delta H}_{H_2SO_4}$ e $\overline{\Delta H}_{H_2O}$ sono fortemente asimmetriche e quindi gli effetti termici istantanei sono completamente differenti a seconda della concentrazione della soluzione e di quale componente viene aggiunto. In particolare, il valore di $\overline{\Delta H}^\infty_{H_2O}$ è più che triplo del valore di $\overline{\Delta H}^\infty_{H_2SO_4}$. L'aggiunta di una piccola quantità d'acqua ad una grande quantità di acido solforico concentrato comporta quindi lo sviluppo di una sensibilmente maggiore quantità di calore dell'aggiunta di acido solforico all'acqua. L'effetto termico dell'aggiunta di acqua all'acido è grande abbastanza da provocare una vaporizzazione locale con conseguenti proiezioni di liquido. L'aggiunta di acido concentrato all'acqua, per contro, è accompagnata da un effetto termico molto più piccolo, che non provoca nessuna vaporizzazione.

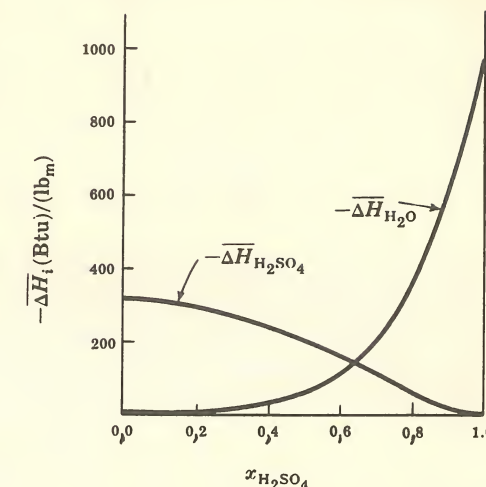



Fig. 7-9

Attività.

La scelta dello stato standard per un componente in soluzione è arbitraria (compatibilmente con la limitazione di fare riferimento ad uno stato di i puro alle T e P della soluzione) ed i valori numerici di M_i°, e quindi di ΔM, dipendono dalle scelte fatte. Qualunque sia la scelta fatta, tutte le proprietà di mescolamento sono legate ad $\hat{f}_i$ e ad f_i°. Per sviluppare queste relazioni, si può partire dall'impiego della (*7.3*) per trasformare la (*7.58*) nella forma alternativa:

$$\Delta M = \sum x_i(\bar{M}_i - M_i^\circ) \qquad (7.62)$$

Applicando la (*7.62*) alla funzione di Gibbs si ottiene:

$$\Delta G = \sum x_i(\bar{G}_i - G_i^\circ) \qquad (7.62a)$$

I termini $\bar{G}_i - G_i^\circ$ possono essere espressi diversamente per il tramite della (*7.14*), nella quale si ponga:

$$\Delta G = \bar{G}_i - G_i^\circ \qquad f_{\text{finale}} = \hat{f}_i \qquad f_{\text{iniziale}} = f_i^\circ$$

per cui:

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT\ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) \qquad (7.63)$$

Sostituendo la (*7.63*) nella (*7.62a*) e riordinando, si ottiene un'espressione in forma adimensionale della funzione di Gibbs di mescolamento:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) \qquad (7.64)$$

Espressioni simili si possono ricavare per le altre proprietà di mescolamento. Fra queste proprietà le più utili sono le funzioni adimensionali $P\Delta V/RT$, $\Delta H/RT$ e $\Delta S/R$, la cui espressione risulta (si veda il problema 7.6):

$$\frac{P\,\Delta V}{RT} = \sum x_i \left[\frac{\partial \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)}{\partial \ln P}\right]_{T,x} \tag{7.65}$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = -\sum x_i \left[\frac{\partial \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)}{\partial \ln T}\right]_{P,x} \tag{7.66}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = -\sum x_i \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) - \sum x_i \left[\frac{\partial \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)}{\partial \ln T}\right]_{P,x} \tag{7.67}$$

Le equazioni (7.64)-(7.67) illustrano in maniera esplicita il legame fra le proprietà di mescolamento e le fugacità dello stato standard e le loro derivate rispetto alla temperatura e alla pressione. E' evidente da queste equazioni che il rapporto adimensionale $\hat{f}_i/f_i^\circ$ gioca un ruolo importante nella termodinamica delle soluzioni; per questa ragione, si attribuisce ad esso un nome speciale, quello di *attività*, ed il simbolo $\hat{a}_i$:

$$\boxed{\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ} \tag{7.68}$$

Se un componente è nel suo stato standard, $\hat{a}_i = 1$, poichè $\hat{a}_i^\circ = f_i^\circ/f_i^\circ = 1$. Se un componente i in soluzione si comporta *idealmente*, $\hat{a}_i = x_i$, poichè in base alle (7.57) e (7.68),

$$\hat{a}_i^{id} = \frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i^\circ} = \frac{x_i f_i^\circ}{f_i^\circ} = x_i$$

Come per M_i° e per ΔM, il valore numerico dell'attività dipende dalla scelta fatta per lo stato standard.

Esempio 7.7. Scrivere le equazioni dalla (7.64) alla (7.67) mediante le attività e trovare le espressioni corrispondenti per le soluzioni ideali.

Sostituendo $\hat{a}_i$ al rapporto $\hat{f}_i/f_i^\circ$, si ottiene direttamente:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i \tag{7.69}$$

$$\frac{P\Delta V}{RT} = \sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \hat{a}_i)}{\partial(\ln P)}\right]_{T,x} \tag{7.70}$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = -\sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \hat{a}_i)}{\partial(\ln T)}\right]_{P,x} \tag{7.71}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = -\sum x_i \ln \hat{a}_i - \sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \hat{a}_i)}{\partial(\ln T)}\right]_{P,x} \tag{7.72}$$

Per una soluzione ideale, $\hat{a}_i = x_i$ per tutti i componenti a tutte le T e P. Le equazioni precedenti diventano dunque:

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum x_i \ln x_i \tag{7.73}$$

$$\frac{P\,\Delta V^{id}}{RT} = 0 \tag{7.74}$$

$$\frac{\Delta H^{id}}{RT} = 0 \tag{7.75}$$

$$\frac{\Delta S^{id}}{R} = -\sum x_i \ln x_i \tag{7.76}$$

La seconda e la terza di queste relazioni conseguono dal fatto che le derivate sono valutate a composizione costante: esse affermano che la variazione di volume e la variazione di entalpia corrispondenti al processo di mescolamento sono nulle per soluzione ideale. Per contro, le funzioni ΔG^{id} e ΔS^{id} *non* sono affatto nulle. La fig. 7-10 rappresenta un diagramma di $\Delta G^{id}/RT$ e di $\Delta S^{id}/R$ in funzione di x_1 per una soluzione binaria. Si osserva che $\Delta G^{id}/RT$, che è esattamente $\Delta S^{id}/R$, cambiata di segno, è simmetrica in corrispondenza di $x_1 = 0{,}5$. Inoltre ΔG^{id} è negativa (e ΔS^{id} positiva) per tutte le composizioni; e ciò è vero per una soluzione ideale con un numero qualsiasi di componenti.

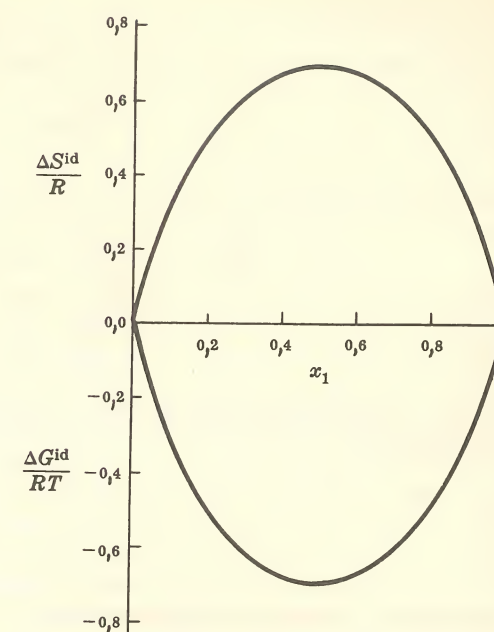



Fig. 7-10

7.5 PROPRIETA' DI ECCESSO. COEFFICIENTE DI ATTIVITA'

Si definisce *proprietà di eccesso* di una soluzione la differenza fra la proprietà effettiva della miscela e la proprietà che si otterrebbe per una soluzione ideale alla stessa temperatura, alla stessa pressione e con la stessa composizione. Si definisce cioè:

$$M^E = M - M^{id} \tag{7.77}$$

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \tag{7.78}$$

dove M^E è la proprietà di eccesso e ΔM^E è la variazione della proprietà di eccesso al mescolamento o *proprietà di eccesso di mescolamento*. In pratica, M^E e ΔM^E coincidono, come si può vedere sostituendo la (7.58) e la sua specificazione per una soluzione ideale nella (7.78). Per brevità di notazioni, quindi, verrà di solito usato il simbolo M^E anzichè ΔM^E.

Il valore numerico di una proprietà di eccesso dipende dalla scelta degli stati standard per tutti i componenti. Come le corrispondenti proprietà di mescolamento ΔM, le M^E sono funzioni termodinamiche proprie e si può ricavare tutta una serie di utili formule termodinamiche che collegano fra loro le varie funzioni di eccesso, del tutto analoghe a quelle presentate in precedenza per le proprietà dei componenti puri o per le soluzioni di composizione costante. Fra le più importanti di queste equazioni, si possono qui riportare le

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} \tag{7.79}$$

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T}\right)_{P,x} = T\left(\frac{\partial S^E}{\partial T}\right)_{P,x} \tag{7.80}$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,x} \tag{7.81}$$

$$S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x} \tag{7.82}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{7.83}$$

Secondo le (7.74) e (7.75), $\Delta V^{id} = \Delta H^{id} = 0$, per cui queste proprietà (come pure per alcune altre) $M^E (= \Delta M^E) = \Delta M$. Così, il volume di eccesso è uguale al volume di mescolamento, ecc. Per contro, per la (7.76), $\Delta S^{id} \neq 0$; per cui per l'entropia e per le funzioni legate all'entropia (come

G ed A), la proprietà di eccesso *non* è in generale uguale alla proprietà di mescolamento.

Se come M si prende G/RT, la (7.78) diventa

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \frac{\Delta G^{id}}{RT}$$

Combinando questa equazione con le (7.64) e (7.73) si ottiene:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G^E}{RT} = \sum x_i \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) - \sum x_i \ln x_i$$

ovvero

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln(\hat{f}_i/x_i f_i^\circ) \tag{7.84}$$

Risulta conveniente fare uso di una nuova funzione γ_i, chiamata *coefficiente di attività* e definita mediante la

$$\boxed{\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ}} \tag{7.85}$$

L'equazione (7.84) si può allora scrivere

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \tag{7.86}$$

Il confronto di questa equazione con la (7.69) suggerisce che si possono ottenere espressioni simili per le altre funzioni di eccesso analoghe alle (7.70), (7.71) e (7.72), sostituendo in queste ΔM con M^E ed $\hat{a}_i$ con γ_i. Tali relazioni sono senz'altro rigorose e si possono scrivere nella forma:

$$\frac{PV^E}{RT} = \sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial(\ln P)}\right]_{T,x} \tag{7.87}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -\sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial(\ln T)}\right]_{P,x} \tag{7.88}$$

$$\frac{S^E}{R} = -\sum x_i \ln \gamma_i - \sum x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial(\ln T)}\right]_{P,x} \tag{7.89}$$

Per una soluzione ideale, dalle (7.57) e (7.85) risulta

$$\gamma_i^{id} = \frac{\hat{f}_i^{id}}{x_i f_i^\circ} = \frac{x_i f_i^\circ}{x_i f_i^\circ} = 1$$

per ogni componente a tutte le T e P. Quindi, per le (7.86)-(7.89), tutte le funzioni di eccesso sono nulle per le soluzioni ideali. Quest'ultima conclusione, naturalmente, è anche un'ovvia conseguenza della definizione (7.77) delle funzioni di eccesso.

L'equazione (7.86) indica implicitamente che $\ln \gamma_i$ è legato a G^E/RT come proprietà molare parziale, come si può facilmente dimostrare, per cui

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \tag{7.90}$$

Le funzioni di eccesso forniscono la misura numerica più sensibile delle proprietà delle soluzioni in riferimento alle proprietà dei componenti puri nei loro stati standard; le rappresentazioni in forma analitica di queste funzioni sono di ampio impiego. Poiché la temperatura, la pressione e la composizione sono le variabili sperimentali generalmente considerate, la rappresentazione più sintetica e più conveniente delle suddette proprietà si ottiene riportando G^E in funzione di T, di P e della composizione. Una simile rappresentazione è *completa*, dato che T, P e la composizione sono le variabili canoniche per la funzione di Gibbs. E' evidente che l'impiego delle funzioni di eccesso implica la conoscenza delle proprietà dello stato standard, che si possono facilmente determinare una volta stabilite le relazioni f_i°-T-P (si veda il problema 7.5).

Sebbene la termodinamica classica imponga certi requisisti generali alle equazioni che vengono usate per rappresentare G^E in funzione di T, di P e di x, essa non offre nessuna indicazione per quanto riguarda la forma funzionale che potrebbe essere più opportuna per queste equazioni, per cui esse devono venire stabilite o per via empirica od in base a qualche teoria molecolare. Così le equazioni per la G^E giocano, nella termodinamica delle soluzioni, un ruolo analogo a quello delle equazioni di stato termiche nella termodinamica dei sistemi PVT ad un solo componente. Se si conosce per una soluzione un'equazione di stato con regole di mescolamento sufficientemente valide, la G^E può venire calcolata dall'equazione di stato. A stretto rigore, in questo caso, si potrebbe fare del tutto a meno di considerare le funzioni di eccesso, in quanto potrebbe essere più conveniente calcolare direttamente le proprietà delle soluzioni che interessano. E' questa la strada che si segue di solito per le miscele di gas fino a pressioni moderate, quando risulta sufficientemente corretto l'impiego di un'equazione del viriale troncata con le sue esatte regole di mescolamento. Per le fasi condensate, raramente si conoscono equazioni di stato con precise regole di mescolamento, per cui si deve fare ricorso ad equazioni empiriche delle funzioni di eccesso.

Sono state proposte molte espressioni per rappresentare la dipendenza di G^E dalla composizione. Per soluzioni binarie e per stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall, le equazioni più semplici sono di solito casi particolari di una delle seguenti relazioni:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \cdots \tag{7.91}$$

$$\frac{x_1 x_2 RT}{G^E} = B' + C'(x_1 - x_2) + D'(x_1 - x_2)^2 + \cdots \tag{7.92}$$

dove i coefficienti B, B', C, C', ecc. (da non confondere con i coefficienti del viriale) sono funzioni di T e di P, ma non della x. Le equazioni (7.91) e (7.92) sono semplicemente degli sviluppi in serie di potenze nelle frazioni molari x_1 ed x_2. La particolare forma simmetrica con cui compare la variabile di composizione si è scelta per convenienza, ma tali equazioni si possono mettere in altre forme, tenendo conto delle identità

$$x_1 - x_2 = 2x_1 - 1 = 1 - 2x_2$$

La scelta poi fra la (7.91) e la (7.92) e l'ordine di troncamento dello sviluppo in serie dipendono da una determinazione empirica della scelta che meglio rappresenti il reale comportamento caso per caso.

Esempio 7.8. La funzione di Gibbs di eccesso in forma adimensionale per miscele liquide di benzolo e di cicloesano si può bene rappresentare mediante la (7.91) con $C = D = \cdots = 0$. Si vogliono calcolare e riportare in grafico in funzione della composizione le funzioni G^E/RT, H^E/RT, S^E/R, ed i coefficienti di attività per il suddetto sistema a 40(°C) e ad 1(atm). I valori sperimentali di B ad 1(atm) sono riportati nella seguente tabella

T(°C)	B
35	0,479
40	0,458
45	0,439

Partendo dalla

$$\frac{G^E}{RT} = Bx_1x_2 \tag{7.93}$$

e sostituendola nella (*7.83*), si ottiene:

$$\frac{H^E}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -Tx_1x_2\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P$$

ovvero

$$\frac{H^E}{RT} = -x_1x_2\left[\frac{\partial B}{\partial(\ln T)}\right]_P \tag{7.94}$$

La corrispondente equazione per S^E/R si ottiene sostituendo le (*7.93*) e (*7.94*) nella (*7.79*) e riordinando:

$$\frac{S^E}{R} = -x_1x_2\left\{B + \left[\frac{\partial B}{\partial(\ln T)}\right]_P\right\} \tag{7.95}$$

Infine, sempre utilizzando la (*7.93*), la (*7.90*) fornisce le espressioni di $\ln\gamma_1$ e di $\ln\gamma_2$:

$$\ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = n_2B\left[\frac{\partial(n_1/n)}{\partial n_1}\right]_{n_2} = n_2B\left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2}\right)$$

da cui

$$\ln\gamma_1 = Bx_2^2 \tag{7.96a}$$

e similmente

$$\ln\gamma_2 = Bx_1^2 \tag{7.96b}$$

Dai dati risulta che $B = 0{,}458$ a 40(°C). La derivata di B rispetto alla temperatura a 40(°C) si può valutare in base ai valori di B a 35(°C) ed a 45(°C), ottenendo:

$$\left[\frac{\partial B}{\partial(\ln T)}\right]_P \cong \frac{0{,}439 - 0{,}479}{\ln 318{,}2 - \ln 308{,}2} = -1{,}25$$

Sostituendo questi numeri nelle (*7.93*)-(*7.96b*), si ottengono le seguenti espressioni

$$\frac{G^E}{RT} = 0{,}458\,x_1x_2 \qquad \frac{H^E}{RT} = 1{,}25\,x_1x_2 \qquad \frac{S^E}{R} = 0{,}792\,x_1x_2$$

$$\ln\gamma_1 = 0{,}458\,x_2^2 \qquad \ln\gamma_2 = 0{,}458\,x_1^2$$

che sono state riportate in funzione della composizione nella fig. 7-11.

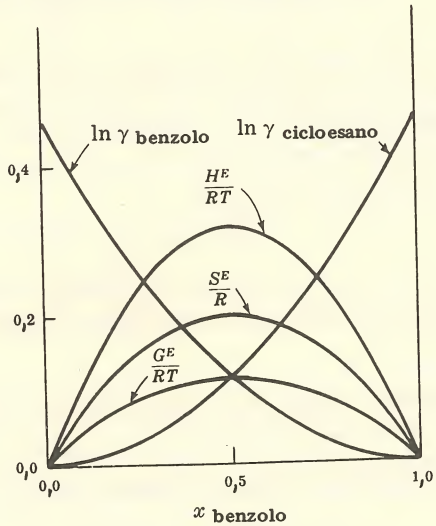



Fig. 7-11

7.6 DIAGRAMMI DI FASE PER I SISTEMI BINARI

Partendo dai concetti presentati nei paragrafi 7.1-7.5, si possono formulare metodi quantitativi per il calcolo delle condizioni di equilibrio di fase. Prima di fare ciò, tuttavia, verrà mostrato come si possa rappresentare mediante diagrammi il comportamento di fase dei sistemi binari.

Per un sistema PVT non reagente, contenente due sole specie chimiche ($m = 2$), la regola delle fasi (*3.77*) diventa $F = 4 - \pi$ e quindi il massimo numero di variabili intensive indipendenti richiesto per specificare lo stato termodinamico di un sistema stabile è *tre*, per il caso di una singola fase in equilibrio ($\pi = 1$). Se come variabili intensive indipendenti vengono scelte P, T e una delle frazioni molari (ovvero una frazione in peso), tutti gli stati di equilibrio del sistema possono venire rappresentati nello spazio tridimensionale *P-T*-composizione. In questo spazio, gli stati corrispondenti a *coppie* di fasi coesistenti in equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definiscono delle *superfici*; similmente gli stati di tre fasi in equilibrio ($F = 4 - 3 = 1$) sono rappresentati da *curve nello spazio.*

Si possono ottenere *diagrammi di fase* bidimensionali come intersezione delle superfici e delle curve tridimensionali con piani a pressione costante o a temperatura costante. Con la prima costruzione si ottiene un diagramma avente la temperatura e la composizione come coordinate, che viene detto diagramma T-x. La seconda costruzione fornisce invece un diagramma nelle coordinate pressione e composizione, detto diagramma P-x. Le caratteristiche di questi diagrammi sono indicate nelle figure dalla 7-12 alla 7-20.

Sistemi liquido-vapore.

La figura 7-12 è un diagramma T-x rappresentante l'equilibrio liquido-vapore (VLE) del sistema cicloesano-toluolo alla pressione totale di 1(atm), ottenuto per intersezione della superficie VLE col piano $P =$ 1(atm). La figura 7-13 è un diagramma P-x per lo stesso sistema a 90(°C), ottenuto dall'intersezione della superficie VLE col piano $T =$ 90(°C). La forma "a lente" di queste figure è tipica per i sistemi i cui componenti hanno natura chimica simile, ma tensioni di vapore differenti.

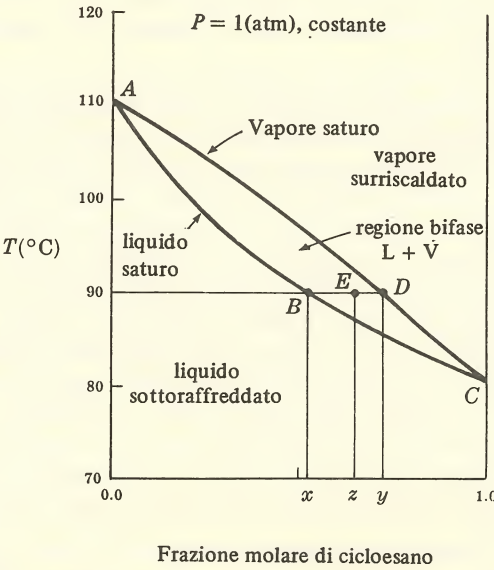



Fig. 7-12

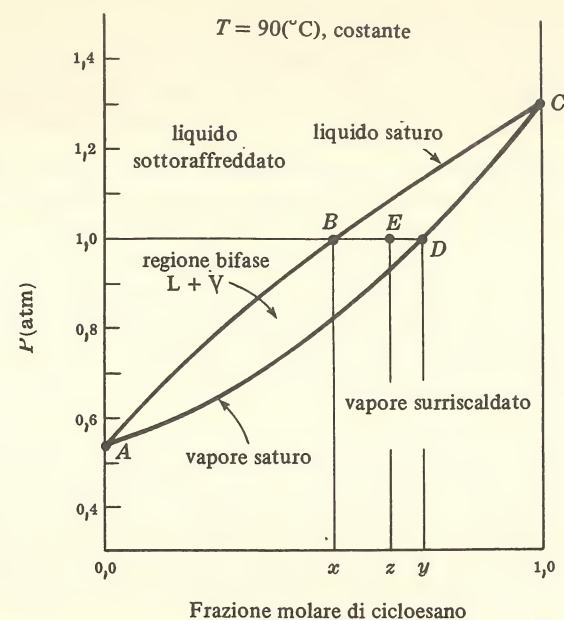



Fig. 7-13

La curva *ABC* nelle figg. 7-12 e 7-13 rappresenta gli stadi delle miscele liquide sature e prende il nome di *curva del punto di ebollizione*. La curva *ADC*, detta *curva di rugiada*, rappresenta gli stati del vapore saturo. Le curve di ebollizione e di rugiada convergono verso i valori di saturazione del componente puro sugli assi *T* e *P*, rispettivamente, alle composizioni estreme $x = 0$ ed $x = 1$. Così, le curve *ABC* ed *ADC* della fig. 7-12 intersecano gli assi delle *T* in corrispondenza delle temperature di 110,6(°C) e di 80,7(°C), che sono i punti di ebollizione ad 1(atm) del toluolo e del cicloesano. Similmente, le curve *ABC* ed *ADC* della fig. 7-13 intersecano gli assi delle *P* in corrispondenza delle pressioni di 0,535(atm) e di 1,310(atm), che sono le tensioni di vapore del toluolo e del cicloesano a 90(°C).

La regione al di sotto della curva *ABC* della fig. 7-12 ed al di sopra della curva *ABC* della fig. 7-13 corrisponde agli stati di liquido sottoraffreddato; la regione al di sopra di *ADC* nella fig. 7-12 e al di sotto di *ADC* nella fig. 7-13 corrisponde al vapore surriscaldato. L'area compresa fra le curve *ABC* ed *ADC* in entrambe le figure è la regione bifase liquido-vapore. Le miscele le cui coordinate (T, x) o (P, x) cadono all'interno di quest'area si separano spontaneamente in una fase liquida ed in una fase vapore. Le composizioni di equilibrio delle due fasi che si formano in tale separazione si possono ricavare dai diagrammi di fase in corrispondenza delle intersezioni, con le curve del punto di rugiada e del punto di ebollizione, di una linea retta orizzontale condotta per il punto che rappresenta lo stato globale della miscela; una simile costruzione è basata sulla proprietà secondo cui due fasi coesistenti all'equilibrio devono avere le stesse *T* e *P*. Per esempio, una miscela di frazione molare (del cicloesano) z, portata ad una temperatura di 90(°C) alla pressione totale di 1(atm) (punto *E* nelle figg. 7-12 e 7-13), forma un liquido di frazione molare x (punto *B*) ed un vapore di frazione molare y (punto *D*). Le linee rette, come la *BD*, che collegano fra loro stati in equilibrio di fase, sono dette *segmenti connodali.*

I segmenti connodali hanno un'utile proprietà stechiometrica, che si può dimostrare nel seguente modo. Sia n il numero totale di moli di una miscela di frazione molare z_1 del componente 1 che separa in n^l moli di liquido di frazione molare x_1 ed n^v moli di vapore di frazione molare y_1. Un bilancio di moli per il componente 1 dà:

$$x_1 n^l + y_1 n^v = z_1 n$$

mentre il bilancio di massa totale fornisce

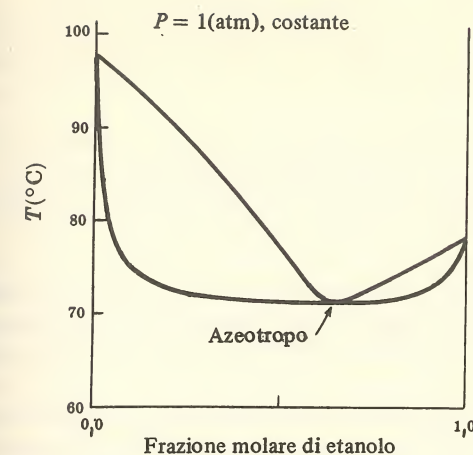



Fig. 7-14

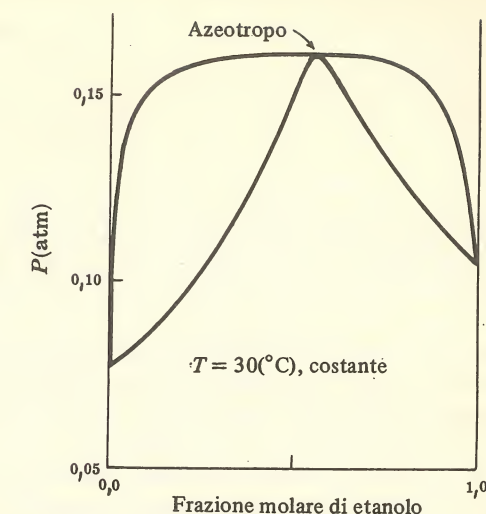



Fig. 7-15

$$n^l + n^v = n$$

Risolvendo queste equazioni rispetto al rapporto fra numeri di moli n^l/n^v, si ottiene

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{y_1 - z_1}{z_1 - x_1}$$

Ma dalle figg. 7-12 e 7-13 (considerando il cicloesano come il componente 1) risulta che le differenze $y_1 - z_1$ e $z_1 - x_1$ sono date dalle lunghezze dei tratti *ED* e *BE* del segmento connodale *BD*. Quindi per l'ultima equazione vale l'interpretazione geometrica

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{ED}{BE}$$

E' questo un enunciato della *regola della leva*, secondo cui il rapporto fra i numeri di moli di due fasi in equilibrio è inversamente proporzionale al rapporto fra le lunghezze dei tratti corrispondenti del segmento connodale. La regola della leva vale anche in termini massici, come si può vedere sostituendo ai numeri di moli e alle frazioni molari le analoghe quantità massiche nelle equazioni precedenti.

Un esempio di una comune modificazione del tipo di comportamento VLE mostrato nelle figg. 7-12 e 7-13 è fornito dal sistema etanolo-*n*-eptano. La figura 7-14 è un diagramma T-x per questo sistema alla pressione di 1(atm), mentre nella fig. 7-15 è rappresentato il diagramma P-x a $T = 30$(°C). La caratteristica più significativa di queste figure consiste nella presenza di uno stato, ad una composizione intermedia del sistema, per il quale le composizioni in equilibrio del liquido e del vapore coincidono. Tale stato è detto stato azeotropico o semplicemente *azeotropo.*

Lo stato azeotropico di un sistema binario è un caso particolare, in quanto ad esso corrisponde un solo grado di libertà in luogo dei due gradi di libertà corrispondenti al normale equilibrio bifase di un sistema a due componenti. Quindi per un azeotropo binario la specificazione di una qualsiasi delle variabili T, P od x_1 fissa le altre due, alla condizione, ovviamente, che l'azeotropo esista effettivamente. Gli azeotropi binari sono dunque simili agli stati di saturazione dei componenti puri.

Una caratteristica importante dello stato azeotropico, evidente nelle figg. 7-14 e 7-15, è la presenza di un minimo o di un massimo nei diagrammi T-x e P-x in corrispondenza della composizione azeotropica. Il massimo o il minimo compaiono su entrambe le curve del punto di ebollizione e di rugiada e soddisfano all'una o all'altra delle seguenti coppie di equazioni:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{P,\,az} = \left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_{P,\,az} = 0$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,\,az} = \left(\frac{\partial P}{\partial y_1}\right)_{T,\,az} = 0$$

Il sistema etanolo-*n*-eptano ha un azeotropo di minimo nel diagramma T-x (ovvero di massimo nel diagramma P-x), ma si possono avere anche azeotropi di massimo nel diagramma T-x (cioè di minimo in quello P-x). Inoltre si possono avere azeotropi anche in sistemi a più di due componenti.

Esempio 7.9. Una miscela liquida di cicloesano e toluolo col 50% in moli di cicloesano è contenuta in un dispositivo cilindro-pistone ad assetto verticale a 85(°C) e alla pressione di 1(atm). Somministrando calore, la temperatura della miscela viene innalzata fino a 105(°C). Indicare sull'opportuno diagramma di fase lo stato fisico assunto dal sistema durante la trasformazione.

Se il pistone può essere considerato privo di attrito e se il riscaldamento viene effettuato abbastanza lentamente, la trasformazione avviene ad una pressione uniforme costante di 1(atm) e tutti gli stati assunti dal sistema sono stati di equilibrio. Il diagramma di fase appropriato è il diagramma T-x di fig. 7-12, che è stato ridisegnato per sviluppare questo esempio nella fig. 7-16.

Ad 85(°C) e ad 1(atm), lo stato della miscela è quello di liquido sottoraffreddato, rappresentato dal punto *a* nel diagramma. Il sistema è chiuso e la composizione globale rimane costante durante la trasformazione. Quindi gli stati del sistema considerato *nel suo complesso* cadono su una linea verticale che passa per il punto *a*. Quando la temperatura raggiunge il punto di ebollizione di 90,6(°C) (punto *b*), compare la prima bolla di vapore. Questo vapore, rappresentato dal punto *b'* con frazione molare $y_{b'} = 0{,}70$, è più ricco in cicloesano della miscela di partenza. Continuando il riscaldamento, la quantità di vapore cresce e la quantità di liquido diminuisce, mentre gli stati delle due fasi seguono i cammini *b'c'* e *bc* rispettivamente. Infine, al punto di rugiada di 97,1(°C) (punto *c'*), anche l'ultima goccia di liquido (*rugiada*) di composizione $y_c = 0{,}29$ scompare. A questo punto il sistema è formato da solo vapore della composizione iniziale al 50% in moli e l'ulteriore riscaldamento fino allo stato finale di 105(°C) e di 1(atm) (punto *d*) avviene attraverso la regione del vapore surriscaldato.

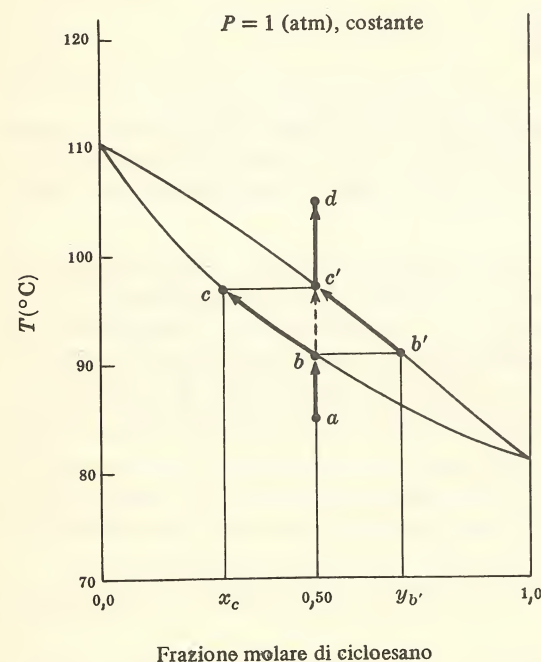



Fig. 7-16

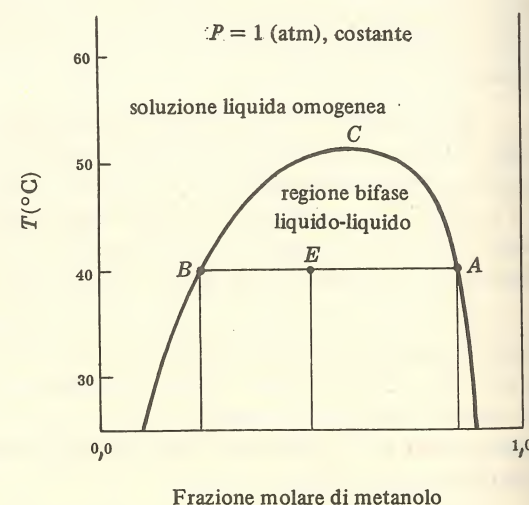



Fig. 7-17

Sistemi liquido-liquido.

Spesso coppie di componenti risultano parzialmente immiscibili allo stato liquido entro certi intervalli di *P*, di *T* e di composizione. Poiché spesso il comportamento delle fasi condensate non risulta influenzato in nessun modo dalla pressione, le variabili significative sono *T* e la composizione. In fig. 7-17 è mostrato un diagramma T-x dell'equilibrio liquido-liquido per il sistema parzialmente miscibile metanolo-*n*-eptano. I dati sono riferiti alla pressione atmosferica.

La regione bifase liquido-liquido è delimitata dalla curva a forma di campana, che si estende fino a temperature più basse di quelle indicate in figura. Le miscele le cui coordinate (*T*, *x*) cadono al di fuori della campana (ma non all'interno di un'altra regione bifase qualsiasi) esistono come singole fasi liquide omogenee alla pressione di 1(atm). Una miscela le cui coordinate (*T*, *x*) cadono entro la campana non può esistere come una singola fase stabile, ma si deve separare in due fasi liquide di differenti composizioni. Così, come è mostrato nella fig. 7-17, una miscela di metanolo e *n*-eptano col 50% in moli di metanolo, porta a 40(°C) ed 1(atm) (punto *E*), si separa in una fase ricca di *n*-eptano (punto *B*), contenente il 24% in moli di metanolo, ed in una fase ricca di metanolo (punto *A*), contenente l'85% in moli di metanolo. Il rapporto fra i numeri totali di moli delle due fasi in queste condizioni è poi dato dalla regola della leva, risultando:

$$\frac{n\ (\text{della fase ricca di metanolo})}{n\ (\text{della fase ricca di } n\text{-eptano})} = \frac{0{,}50 - 0{,}24}{0{,}85 - 0{,}50} = 0{,}743$$

I diagrammi T-x nel campo dell'equilibrio liquido-liquido vengono talvolta chiamati *curve di mutua solubilità* e le composizioni delle fasi coesistenti sono spesso indicate col termine di *solubilità*. Così, a 40(°C) e ad 1(atm), la solubilità del metanolo nell'*n*-eptano è del 24% in moli e la solubilità dell'*n*-eptano nel metanolo del 100 − 85 = 15% in moli:

Il punto *C* della fig. 7-17 rappresenta la più alta temperatura [51,2(°C)] alla quale le due fasi liquide possono coesistere in equilibrio alla pressione di 1(atm). Essa viene detta *temperatura critica superiore della soluzione*. I sistemi liquidi possono avere una temperatura critica superiore, una temperatura critica inferiore, od anche in alcuni casi, entrambe queste temperature.

Sistemi solido-liquido e solido-solido.

Questi sistemi offrono la più grande varietà di comportamento nell'equilibrio di fase binario. Il diagramma T-x dell'equilibrio solido-liquido per il sistema rame-argento ad 1(atm) (con la composizione espressa in % in peso di rame), mostrato nella fig. 7-18, è uno dei più semplici diagrammi che si ottengono per tali sistemi. Questo diagramma è caratteristico dei sistemi binari i cui componenti formano *soluzioni solide* entro intervalli limitati di composizione.

Le curve *AE* ed *EB* sono le *curve di inizio di solidificazione* per le miscele rame-argento; esse intersecano gli assi delle *T* a 960,5(°C) ed a 1083(°C), che sono i punti di fusione dell'argento puro e del rame puro rispettivamente. Le miscele le cui coordinate (*T*, *x*) si trovano al di sopra di queste curve (ma al di sotto delle altre curve di equilibrio) sono costituite da soluzioni liquide omogenee stabili. L'area racchiusa dall'insieme delle linee *AECA* è una regione bifase solido-liquido, nella quale cristalli della soluzione solida α ricca d'argento di composizione data dalla curva *AC* coesistono con miscele liquide di composizioni date dalla curva *AE*. L'area *BEDB* è anch'essa una regione bifase solido-liquido, in cui miscele liquide di composizione data dalla curva *BE* sono in equilibrio con cristalli della soluzione solida β ricca di rame di composizione data da *BD*.

L'area a sinistra di *ACF* è una regione di esistenza della soluzione solida omogenea α; similmente l'area a destra di *BDG* è una regione di esistenza della soluzione solida omogenea β. Le miscele le cui coordinate cadono nell'area *FCEDGF* si separano nelle soluzioni solide α e β di composizioni date dalle curve *CF* e *DG* rispettivamente.

Vi è una sola temperatura alla quale una soluzione liquida è in equilibrio contemporaneamente con entrambe le soluzioni solide α e β; questa temperatura è definita dall'intersezione

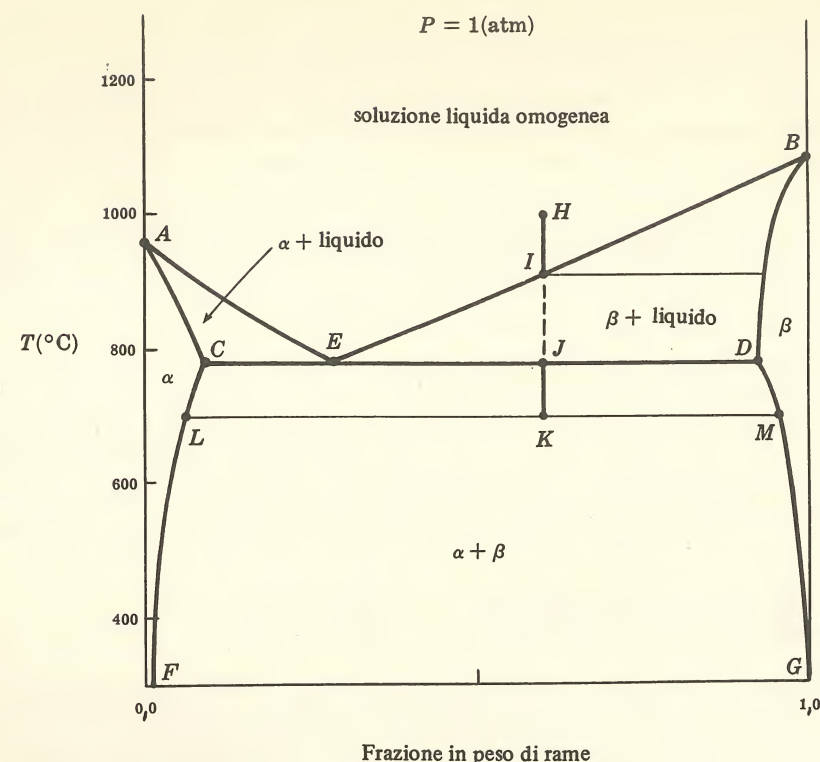



Fig. 7-18

delle curve AE ed EB. Il punto E di intersezione è detto punto *eutettico*. Per il sistema in esame, l'eutettico si ha a 779(°C) e col 28,5% in peso di rame; in corrispondenza dell'eutettico, le soluzioni solide α e β in equilibrio contengono l'8,8 e il 92,0% in peso di rame rispettivamente. Le curve ACE e BDE sono le *curve di fusione*: quindi la temperatura eutettica è il punto di fusione più basso per i sistemi di questo tipo. Eccetto che per le miscele di composizione eutettica, i punti di fusione e quelli di inizio di solidificazione sono in generale diversi per i sistemi binari. E' particolarmente significativo il fatto che i sistemi binari possono avere punti di solidificazione e punti di fusione delle miscele sensibilmente inferiori a quelli dei componenti puri da cui sono formati. Si noti che i punti A e B rappresentano *contemporaneamente* i punti di solidificazione ed i punti di fusione dei componenti puri.

Esempio 7.10. Una miscela di rame e argento col 60% in peso di rame viene raffreddata da 1000(°C) a 700(°C). Descrivere gli stati fisici assunti dalla miscela nel corso del raffreddamento.

Il cammino del processo di raffreddamento è rappresentato dalla linea verticale $HIJK$ nella fig. 7-18. Lo stato iniziale della miscela (punto H) è quello di una soluzione liquida omogenea. Quando la temperatura scende a circa 910(°C) (punto I), solidificano cristalli della soluzione solida β contenenti circa il 93% in peso di rame. Proseguendo il raffreddamento, la quantità della fase solida aumenta relativamente a quella del liquido, mentre il liquido e la soluzione solida β in equilibrio diventano entrambe più ricche in argento. Al raggiungimento della temperatura eutettica di 779(°C), la percentuale di argento nel liquido (punto E) sale al 100 − 28,5 = 71,5% in peso e la massa di soluzione solida relativa alla soluzione liquida diventa:

$$\frac{m\,(\text{della soluzione solida }\beta)}{m\,(\text{della soluzione eutettica})} = \frac{0{,}60 - 0{,}285}{0{,}92 - 0{,}60} = 0{,}98$$

A 779(°C) incominciano a solidificare cristalli della soluzione solida α intimamente mescolati con cristalli della soluzione solida β e l'ulteriore sottrazione di calore dal sistema non provoca nessun cambiamento della tempera-

tura. Durante questa trasformazione isoterma, la soluzione liquida restante (punto E), avente la composizione eutettica del 28,5% in peso di rame, solidifica come fasi α e β nella stessa proporzione del rapporto dei segmenti di linea ED/CE. A solidificazione completa, il rapporto fra la massa della fase β e la massa della fase α è:

$$\frac{m(\text{della soluzione solida }\beta)}{m(\text{della soluzione solida }\alpha)} = \frac{0{,}60 - 0{,}088}{0{,}92 - 0{,}60} = 1{,}6$$

Per ulteriore sottrazione di calore si ha una diminuzione della temperatura fino al valore finale di 700(°C), nel quale stato il sistema risulta costituito da una soluzione solida α contenente circa il 6% in peso di rame in equilibrio con una soluzione solida β contenente circa il 95% in peso di rame.

7.7 CALCOLI DI EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE

La base termodinamica per il calcolo delle condizioni di equilibrio di fase nei sistemi PVT è rappresentata dalla (*7.46*), che afferma che la fugacità $\hat{f}_i$ di ciascun componente i in un sistema ad m componenti deve essere la stessa in tutte le fasi all'equilibrio:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \tag{7.46}$$

Secondo la regola delle fasi (*3.77*), un sistema con π fasi ed m componenti ha $2 - \pi + m$ gradi di libertà. Quindi $2 - \pi + m$ variabili intensive indipendenti devono venire specificate per rendere determinato il sistema. Tuttavia una *descrizione* effettiva dello stato intensivo del sistema richiede $\pi(m - 1) + 2$ variabili: T, P e le $(m - 1)$ frazioni molari indipendenti per ciascuna delle π fasi in equilibrio. Il problema generale dell'equilibrio di fase può dunque essere posto nei termini seguenti: assegnati i valori di $2 - \pi + m$ delle $\pi(m-1) + 2$ variabili intensive, quali valori (se esistono) delle rimanenti $m(\pi - 1)$ variabili soddisfano il criterio di equilibrio (*7.46*)?

Equazioni di equilibrio liquido-vapore (VLE). Legge di Raoult.

Se sono disponibili delle equazioni di stato in grado di descrivere con precisione le proprietà volumetriche di ciascuna fase in equilibrio per ogni previsto valore di T, di P e della composizione, la soluzione del problema è possibile attraverso la diretta applicazione della (*7.46*). Sfortunatamente, le equazioni di stato richieste *non* sono di solito disponibili, e cioè particolarmente per le fasi condensate (liquidi e solidi), per cui questo metodo "diretto" trova un impiego soltanto limitato. I calcoli di equilibrio liquido-vapore (VLE) a pressioni basse e moderate vengono di solito effettuati con un metodo alternativo che verrà ora descritto.

Per l'equilibrio fra una singola fase vapore ed una singola fase liquida, la (*7.46*) si scrive:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \tag{7.97}$$

La specificazione della (*7.12*) per un componente in una miscela di vapori fornisce $\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$, mentre un'espressione per $\hat{f}_i^l$ si trova applicando la (*7.85*) al componente i della fase liquida: $\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^\circ$. Sostituendo allora tali espressioni nella (*7.97*), si ottiene:

$$\boxed{y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^\circ} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \tag{7.98}$$

L'equazione (*7.98*) costituisce un criterio di equilibrio del tutto rigoroso in alternativa alla (*7.97*). Per la sua applicazione, si deve disporre di un'equazione di stato per la fase vapore per il calcolo di $\hat{\phi}_i$ (si veda, ad es., l'esempio 7.4) e di un'espressione di G^E per la fase liquida per il calcolo di γ_i (si veda ad es., l'esempio 7.8). Inoltre si richiedono i valori delle fugacità dello stato standard f_i° su cui è basata la G^E. Si noti che gli indici v ed l sono stati omessi nello scrivere le grandezze che compaiono nella (*7.98*), in quanto si deve sempre ricordare che $\hat{\phi}_i$ si riferisce alla fase vapore, mentre γ_i ed f_i° sono proprietà della fase liquida.

Se l'espressione di G^E viene basata sugli stati standard corrispondenti alla regola di Lewis e Randall, risulta conveniente avere a che fare con un'espressione più esplicita di f_i°, che si ricava nel modo seguente. Essendo f_i° la fugacità di i puro alle T e P del sistema, si può scrivere

$$f_i^\circ = f_i(P) \equiv P_i^{sat} \times \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \times \frac{f_i(P)}{f_i^{sat}}$$

dove tutte le grandezze sono valutate alla temperatura T del sistema. In tale espressione P_i^{sat} è la pressione di saturazione (tensione di vapore) di i puro ed f_i^{sat} è la fugacità di i puro alla P_i^{sat}. Come si è dimostrato nell'esempio 7.5, il primo rapporto a secondo membro della precedente equazione si può calcolare dall'equazione di stato della fase vapore per i puro; similmente, il secondo rapporto si può valutare conoscendo il comportamento volumetrico del liquido i puro. In questo modo, dalla (*7.21*) si ottiene:

$$\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} = \exp\left[\int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1)\frac{dP}{P}\right] \qquad (T \text{ costante})$$

e dalla (*7.50*):

$$\frac{f_i(P)}{f_i^{sat}} = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i\, dP\right] \qquad (T \text{ costante})$$

dove Z_i è il fattore di compressibilità della fase vapore e V_i il volume molare della fase liquida. Sostituendo l'espressione di f_i° che si ottiene in tal modo nella (*7.98*), si ottiene:

$$y_i\hat{\phi}_i P = x_i\gamma_i P_i^{sat} \exp\left[\int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1)\frac{dP}{P} + \frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i\, dP\right] \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.99)$$

A parte la limitazione agli stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall, la (*7.99*) è valida nella stessa misura del più astratto criterio di equilibrio consistente nell'uguaglianza dei potenziali chimici μ_i, su cui essa è in ultima analisi basata. Il grande vantaggio della presente equazione consiste nel fatto che essa pone alcune delle variabili termodinamiche in migliore evidenza (anche se ancora in una forma parzialmente implicita) e può servire come conveniente punto di partenza per introdurre nella legge di equilibrio alcune ragionevoli semplificazioni. Le più comuni fra queste semplificazioni sono elencate qui di seguito.

(*a*) Il volume molare del liquido è indipendente dalla pressione ed uguale al volume del liquido saturo V_i^{sat}:

$$\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i\, dP \cong \frac{V_i^{sat}}{RT}(P - P_i^{sat}) \qquad (7.100a)$$

(*b*) Il volume molare del liquido è trascurabile, oppure $P \cong P_i^{sat}$:

$$\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i\, dP \cong 0 \qquad (7.100b)$$

(*c*) La fase vapore è una soluzione ideale:

$$\hat{\phi}_i = \phi_i \qquad (7.100c)$$

(*d*) La fase vapore è una miscela di gas perfetti ($Z_i = 1$):

$$\left.\begin{aligned}\int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1)\frac{dP}{P} &= 0\\ \hat{\phi}_i &= 1\end{aligned}\right\} \qquad (7.100d)$$

(*e*) La fase liquida è una soluzione ideale:

$$\gamma_i = 1 \qquad (7.100e)$$

A seconda della natura chimica del sistema e dei livelli di temperatura e di pressione in gioco, una o più delle precedenti approssimazioni possono risultare applicabili in un dato problema. Le equazioni (*7.100b*) e (*7.100d*) si dimostrano utili in prima approssimazione quando la pressione è bassa, mentre le (*7.100a*) e (*7.100c*) sono spesso utili per pressioni moderate. La quinta approssimazione, la (*7.100e*), non è generalmente soddisfacente, poichè la maggior parte delle miscele di liquidi reali non si comporta affatto come le soluzioni ideali. Le forme semplificate della (*7.99*) più ampiamente usate risultano comunque dell'impiego delle (*7.100b*) e (*7.100d*) e da quello delle (*7.100b*), (*7.100d*) e (*7.100e*) rispettivamente, e sono

$$y_i P = x_i\gamma_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.101)$$

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.102)$$

L'equazione (*7.102*) è l'enunciato della *legge di Raoult* e rappresenta il più semplice possibile fra i comportamenti dei sistemi in condizioni di equilibrio liquido-vapore.

Esempio 7.11. L'equilibrio liquido-vapore per il sistema benzolo-toluolo è bene rappresentato dalla legge di Raoult a pressioni basse o moderate. Costruire il diagramma P-x a 90(°C) ed il diagramma T-x alla pressione totale di 1(atm) per questo sistema. I dati di tensione di vapore (in atm) per il benzolo(1) e per il toluolo(2) sono riportati nella seguente tabella:

T(°C)	P_1^{sat}	P_2^{sat}	T(°C)	P_1^{sat}	P_2^{sat}
80,1	1,000	0,384	98	1,683	0,689
84	1,126	0,439	100	1,777	0,732
88	1,268	0,501	104	1,978	0,825
90	1,343	0,535	108	2,196	0,928
94	1,506	0,608	110.6	2,347	1,000

Applicando la legge di Raoult (*7.102*) a ciascun componente, si ha:

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \qquad (7.103a)$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{sat} \qquad (7.103b)$$

La somma delle frazioni molari per ciascuna fase è uguale ad uno, per cui le frazioni molari della fase vapore possono venire eliminate sommando le due equazioni precedenti membro a membro, ottenendo

$$P = P_2^{sat} + x_1(P_1^{sat} - P_2^{sat}) \qquad (7.104)$$

Sostituendo la (*7.104*) nella (*7.103a*) e risolvendo rispetto ad y_1, si ha:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_2^{sat} + x_1(P_1^{sat} - P_2^{sat})} \qquad (7.105)$$

Le (*7.104*) e (*7.105*) sono le equazioni delle curve dei punti di ebollizione e dei punti di rugiada, rispettivamente, scritte nelle forme utili per la costruzione del diagramma P-x. Poichè per questo tipo di diagramma di fase la temperatura è fissata, le tensioni di vapore dei componenti puri sono costanti per tutto l'intervallo di composizione. Quindi la pressione di ebollizione P ed il corrispondente valore di equilibrio y_1 al punto di rugiada sono dati direttamente in funzione di x_1.

In un diagramma T-x è la pressione, e non la temperatura, la coordinata fissata; la risoluzione della (*7.104*) rispetto alle temperature di equilibrio per date x_1 non è però agevole nè conveniente. La curva dei punti di ebollizione si può costruire più facilmente risolvendo la (*7.104*) rispetto alle composizioni dei punti di ebollizione x_1 per valori di T significativi compresi fra le temperature di saturazione dei componenti puri:

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}} \qquad (7.106)$$

Le composizioni di equilibrio corrispondenti sulla curva dei punti di rugiada si ottengono sostituendo la (*7.106*) nella (*7.103a*) e risolvendo rispetto ad y_1:

$$y_1 = \left(\frac{P_1^{sat}}{P}\right)\left(\frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}\right) \qquad (7.107)$$

Verrà ora illustrata l'applicazione delle precedenti equazioni al sistema benzolo(1)-toluolo(2). Per costruire il diagramma P-x, si calcolano la P e la y_1 di equilibrio per $x_1 = 0{,}20$ a 90(°C), temperatura alla quale risulta

$$P_1^{sat} = 1{,}343(\text{atm}) \qquad P_2^{sat} = 0{,}535(\text{atm})$$

Dalle (*7.104*) e (*7.105*) si ha quindi

$$P = 0{,}535 + 0{,}20(1{,}343 - 0{,}535) = 0{,}697(\text{atm})$$

$$y_1 = \frac{0{,}20 \times 1{,}343}{0{,}697} = 0{,}385$$

Così, a 90(°C) e a 0,697(atm), un liquido col 20% in moli di benzolo è in equilibrio con un vapore col 38,5% in moli di benzolo. Queste composizioni sono indicate dai punti B e D nella fig. 7-19, che rappresenta il diagramma P-x completo costruito applicando le (*7.104*) e (*7.105*) all'intero intervallo di composizione del liquido (da $x_1 = 0$ ad $x_1 = 1$).

Per costruire il diagramma T-x, si calcolano i valori di equilibrio di x_1 e di y_1 per $T = 100$(°C) alla pressione totale di 1(atm). A 100(°C) risulta dai dati

$$P_1^{sat} = 1{,}777(\text{atm}) \qquad P_2^{sat} = 0{,}732(\text{atm})$$

Le equazioni (*7.106*) e (*7.107*) forniscono quindi

$$x_1 = \frac{1 - 0{,}732}{1{,}777 - 0{,}732} = 0{,}256$$

$$y_1 = \left(\frac{1{,}777}{1}\right) \times 0{,}256 = 0{,}455$$

Queste composizioni sono indicate dai punti B' e D' nel diagramma T-x completo di fig. 7-20, ottenuto applicando le (*7.106*) e (*7.107*) all'intero intervallo delle temperature di saturazione [da 80,1(°C) a 110,6(°C)].

Fig. 7-19

Fig. 7-20

Deviazioni dalla legge di Raoult.

Un risultato degno di nota dell'esempio 7.11 è che la curva dei punti di ebollizione di un sistema che segue la legge di Raoult è una retta nel diagramma P-x (fig. 7-19). Analogamente, le *pressioni parziali* $y_1 P$ ed $y_2 P$ dei due componenti sono proporzionali rispettivamente ad x_1 e ad x_2, come è mostrato dalle due linee tratteggiate nella fig. 7-19. Queste relazioni lineari, conseguenti alla legge di Raoult, forniscono un conveniente riferimento per la classificazione di tutti i possibili comportamenti dei sistemi nell'equilibrio liquido-vapore. I sistemi per i quali le curve dei punti di ebollizione e delle pressioni parziali risultano al di sopra delle linee della legge di Raoult, come nella fig. 7-21, si dicono sistemi con *deviazioni positive* dalla legge di Raoult. Analogamente, se queste curve cadono al di sotto delle linee della legge di Raoult, come nella fig. 7-22, si dice che i sistemi presentano *deviazioni negative* della legge di Raoult.

I tipi di cause che provocano deviazioni dalla legge di Raoult si possono determinare dal confronto fra un'espressione rigorosa per le pressioni parziali e l'equazione delle pressioni parziali secondo la legge di Raoult. Indicando la pressione parziale $y_i P$ col simbolo P_i, la legge di Raoult (*7.102*) si può scrivere:

$$P_i(\text{RL}) = x_i P_i^{sat}$$

dove (RL) significa appunto legge di Raoult. Combinando questa equazione con l'espressione esatta (*7.99*) ed ordinando, si ottiene:

$$\frac{P_i - P_i(\text{RL})}{P_i(\text{RL})} = \left\{\frac{\gamma_i}{\hat{\phi}_i}\exp\left[\int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1)\frac{dP}{P} + \frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i\, dP\right]\right\} - 1$$

Il segno della deviazione $P_i - P_i(\text{RL})$ è quindi determinato dal valore del termine in parentesi a graffa: se questo termine è maggiore di uno, si hanno deviazioni positive, mentre le deviazioni negative si hanno quando tale termine è minore di uno.

Risulta con evidenza dall'ultima equazione che sia il comportamento della fase liquida che quello della fase vapore contribuiscono alle deviazioni dalla legge di Raoult, il primo attraverso γ_i e l'integrale di V_i, il secondo attraverso $\hat{\phi}_i$ e l'integrale contenente Z_i. Alle basse pressioni, comunque, l'effetto dominante è di solito quello dovuto a γ_i. Quindi i sistemi con coefficiente di attività della fase liquida maggiori di uno presentano generalmente deviazioni positive, mentre i sistemi con γ_i minore di uno presentano deviazioni nagative.

Fig. 7-21

Fig. 7-22

Deviazioni significative dalla legge di Raoult si manifestano spesso con la formazione di un azeotropo. Per sistemi i cui componenti puri hanno tensioni di vapore (o punti di ebollizione) sensibilmente differenti, la presenza di azeotropi implica generalmente valori molto grandi (per gli azeotropi con un massimo della pressione di equilibrio) oppure molto piccoli (per gli azeotropi con un minimo di P) dei coefficienti di attività della fase liquida. Sistemi con tensioni di vapore dei componenti puri molto simili possono tuttavia presentare azeotropi anche con un comportamento della soluzione liquida solo moderatamente non ideale. Ciò è illustrato nell'esempio 7.12.

Fig. 7-23

Esempio 7.12. Costruire il diagramma P-x per il sistema cicloesano(1)-benzolo(2) a 40(°C). Si utilizzino la (*7.101*) ed i coefficienti di attività ricavati nell'esempio 7.8.
A 40(°C), $P_1^{sat} = 0{,}243$(atm) e $P_2^{sat} = 0{,}241$(atm).

Applicando la (*7.101*) a ciascun componente, si ha

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \qquad (7.108a)$$

$$y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \qquad (7.108b)$$

Sommando queste equazioni, si ottiene

$$P = \gamma_2 P_2^{sat} + x_1(\gamma_1 P_1^{sat} - \gamma_2 P_2^{sat}) \qquad (7.109)$$

I coefficienti di attività per il sistema in esame sono dati dalle espressioni simmetriche (*7.96a*) e (*7.96b*). Sostituendo queste equazioni nella (*7.109*), si ha

$$P = P_2^{sat} \exp(Bx_1^2) + x_1\{P_1^{sat} \exp[B(1-x_1)^2] - P_2^{sat} \exp(Bx_1^2)\} \qquad (7.110)$$

La (*7.110*) è l'equazione della curva dei punti di ebollizione. I punti di equilibrio corrispondenti sulla curva dei punti di rugiada si trovano sostituendo la (*7.110*) nella (*7.108a*) e risolvendo rispetto ad y_1, tenendo conto che

$$\gamma_1 = \exp[B(1-x_1)^2]$$

In fig. 7-23 è mostrato il diagramma P-x calcolato in base a queste equazioni con le date tensioni di vapore e con $B = 0{,}458$. Si assume in questi calcoli che B sia indipendente dalla pressione, almeno nel piccolo intervallo di pressioni che interessa. Poichè le tensioni di vapore del benzolo e del cicloesano sono quasi identiche, l'effetto dei coefficienti di attività è quello di portare ad un azeotropo di massimo in tale diagramma; se le soluzioni liquide fossero ideali, la curva dei punti di ebollizione seguirebbe la legge di Raoult, come indicato dalla linea tratteggiata.

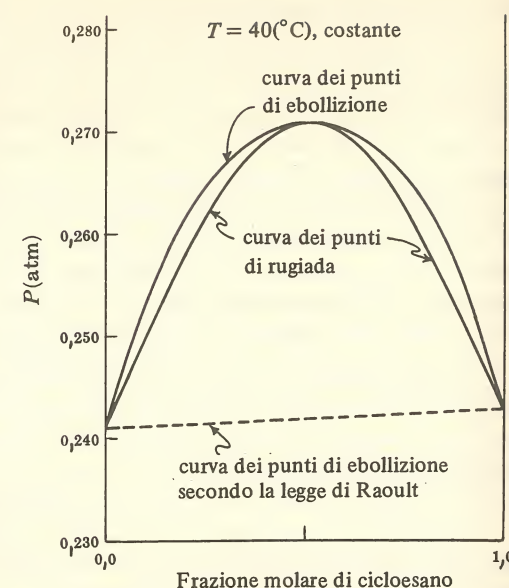
Coefficienti di distribuzione e calcoli di "flash".

La principale applicazione delle relazioni di equilibrio di fase si ha nel progetto delle apparecchiature che realizzano processi di separazione, che si basano sulla tendenza di una data specie chimica a distribuirsi all'equilibrio in una fase piuttosto che in un'altra. Un'utile misura di questa tendenza, per quanto riguarda gli equilibri liquido-vapore, è rappresentata dal rapporto di equilibrio y_i/x_i, che può venire espresso in funzione delle variabili termodinamiche mediante la (*7.98*):

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i P} \qquad (7.111)$$

dove

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \qquad (7.112)$$

L'uso di K_i per rappresentare il rapporto y_i/x_i è così diffuso che questa quantità viene di solito chiamata *costante K* dell'equilibrio. Un altro nome che le viene solitamente attribuito è quello

di *coefficiente di distribuzione* liquido-vapore. Sebbene l'uso di K_i non aggiunga nulla alla conoscenza termodinamica dell'equilibrio liquido-vapore, questo parametro è una misura della "volatilità" di un componente, cioè della sua tendenza a concentrarsi nella fase vapore. Se K_i è maggiore dell'unità, il componente i si concentra nella fase vapore, mentre se K_i è minore di uno il componente i si concentra nella fase liquida e viene considerato un componente "pesante", cioè "poco volatile". Inoltre l'impiego di K_i risulta conveniente nei calcoli di bilancio di materia, in quanto permette l'eliminazione formale di uno dei gruppi di variabili x_i od y_i in favore dell'altro. Tuttavia K_i, come variabile termodinamica, è legata mediante la (*7.111*) a γ_i, che è funzione di T, di P e della composizione del liquido, e a $\hat{\phi}_i$, che è funzione di T, di P e della composizione del vapore, per cui essa stessa è una funzione complessa di T, di P, delle x_i e delle y_i. Per tale ragione non esiste nessuna correlazione diretta completamente soddisfacente di K_i in funzione delle suddette variabili. La più semplice espressione della costante K riguarda i sistemi che seguono la legge di Raoult (*7.102*); per tali sistemi, la (*7.111*) diventa $K_i(\text{RL}) = P_i^{sat}/P$. Anche in questo caso K_i varia sensibilmente con T e con P.

Il *teorema di Duhem* (cfr. il problema 3.18) afferma che lo stato di equilibrio di un sistema PVT chiuso formato da quantità iniziali note di date specie chimiche è completamente determinato da *due* grandezze qualsiasi del sistema considerato nel suo complesso, con la sola condizione che queste due grandezze possano variare indipendentemente all'equilibrio. Poichè T e P sono uniformi in tutte le fasi all'equilibrio, esse risultano idonee ad essere scelte come grandezze del tipo suddetto per un sistema qualsiasi con più di un componente. Secondo il teorema di Duhem, quindi, si può in via di principio calcolare le composizioni di fasi all'equilibrio a date T e P conoscendo le composizioni globali $z_1, z_2, \ldots, z_m$ degli m componenti. Questo tipo di calcolo, applicato ad un problema di equilibrio liquido-vapore, viene detto calcolo della vaporizzazione di equilibrio o, più comunemente, *calcolo di flash*.

Quest'ultima denominazione deriva dal fatto che una miscela liquida ad una pressione superiore alla sua pressione di ebollizione subisce un "flash", cioè una vaporizzazione parziale quasi istantanea, se la pressione viene abbassata ad un valore compreso fra la pressione del punto di ebollizione e quello del punto di rugiada. Tale trasformazione può venire realizzata in maniera continua se il liquido viene immesso attraverso un orifizio in un recipiente mantenuto ad una pressione opportuna. Le fasi liquido e vapore che si formano nel recipiente di flash sono le fasi di equilibrio alle particolari T e P della trasformazione.

I valori delle x_i e delle y_i che si ottengono da un calcolo di flash devono soddisfare, naturalmente, il criterio di equilibrio espresso dalle (*7.111*) e (*7.112*); inoltre essi devono soddisfare ad alcune condizioni di bilancio materiale, che si possono ricavare come segue. Alle date T e P, una mole di miscela della composizione $z_1, z_2, \ldots, z_m$ si separerà in L moli di liquido di composizione $x_1, x_2, \ldots, x_m$ ed in V moli di vapore di composizione $y_1, y_2, \ldots, y_m$. Un bilancio totale di moli impone la condizione

$$1 = L + V$$

mentre i bilanci molari dei componenti risultano:

$$z_i = x_i L + y_i V \qquad (i = 1, 2, \ldots, m)$$

Eliminando V dalla seconda equazione, si ottiene

$$z_i = x_i L + y_i(1 - L) \qquad (i = 1, 2, \ldots, m)$$

Eliminando poi y_i a favore di x_i mediante l'utilizzazione della (*7.112*) e risolvendo l'equazione risultante rispetto ad x_i, si ottiene:

$$x_i = \frac{z_i}{L + K_i(1 - L)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.113)$$

Dato che la somma delle x_i deve dare come risultato uno, si ha infine:

$$\sum \frac{z_i}{L + K_i(1 - L)} = 1 \qquad (7.114)$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i componenti i. Se nella precedente deduzione si conservano

y_i e V invece di x_i ed L, si ottiene una differente coppia di equazioni, corrispondenti alle (*7.113*) e (*7.114*),che sono le

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(1-V)+K_i V} \qquad (7.115)$$

$$\sum \frac{K_i z_i}{(1-V)+K_i V} = 1 \qquad (7.116)$$

La risoluzione delle (*7.113*) e (*7.114*) rispetto ad L e alle x_i, ovvero quella delle (*7.115*) e (*7.116*) rispetto a V e alle y_i,costituisce la parte di bilancio materiale di un calcolo di flash. Il vincolo termodinamico è rappresentato dalla (*7.111*) ed è qui che sta tutta la difficoltà del calcolo, in quanto i valori di K_i usati nelle equazioni (*7.113*)-(*7.116*) dovrebbero essere quelli che soddisfano appunto la (*7.111*). Tuttavia γ_i è funzione delle x_i e $\hat{\phi}_i$ è funzione delle y_i, per cui i valori di K_i dipendono dai valori di x_i e di y_i che devono essere determinati e sono perciò necessari calcoli iterativi. Si procede per prima cosa ad una stima dei valori di K_i utilizzando una qualsiasi base di riferimento ragionevole disponibile (in mancanza d'altro si parte assumendo la legge di Raoult) e si calcolano i valori di x_i e di y_i dalle equazioni di bilancio materiale. Questi valori, insieme a quelli assegnati alle T e P, permettono (disponendo di un numero di dati sufficienti) di calcolare i valori di K_i mediante la (*7.111*). Con questi nuovi valori di K_i si ripetono i calcoli e tutto il procedimento continua fino a che non si arriva alla convergenza.

Le quantità L e V sono numericamente uguali alle frazioni che le fasi liquido e vapore rappresentano delle moli totali del sistema, per cui devono soddisfare alle disuguaglianze

$$0 \leqq L \leqq 1 \qquad 0 \leqq V \leqq 1$$

Queste disuguaglianze saranno effettivamente verificate (nell'ipotesi di impiego di valori corretti di K_i) soltanto se le T e P specificate cadono entro l'intervallo nel quale un sistema bifase può esistere. E' quindi importante stabilire ciò per prima cosa, cioè prima di fare un calcolo di flash.

Il caso limite $L = 0$, $V = 1$ rappresenta il punto di rugiada, per il quale la (*7.114*) diventa:

$$\sum \frac{z_i}{K_i} = 1 \qquad (7.117)$$

dove le z_i ($\equiv y_i$) sono le composizioni del vapore saturo. La temperatura e la pressione al punto di rugiada per un vapore di composizione fissata non sono variabili fra loro indipendenti: la specificazione di una di esse fissa automaticamente anche l'altra. Così la temperatura (o la pressione) del punto di rugiada ad una data P (o T) è il valore per il quale i valori di K_i di equilibrio soddisfano la (*7.117*). Le corrispondenti composizioni del liquido all'equilibrio si ricavano dall'equazione (*7.112*) di definizione dei K_i. Come nei calcoli di flash, i valori di equilibrio delle x_i e delle y_i ($\equiv z_i$) sono quelli consistenti con la (*7.111*). Poichè i K_i sono in generale funzioni della composizione (sia del liquido che del vapore), oltre che di T e di P, il calcolo dei valori di equilibrio di x_i o di y_i richiede di solito un procedimento itarativo.

Al punto di ebollizione, $L = 1$, $V = 0$, e la (*7.116*) diventa

$$\sum K_i z_i = 1 \qquad (7.118)$$

dove le z_i ($\equiv x_i$) sono le composizioni del liquido saturo. Le condizioni del punto di ebollizione si determinano con calcoli simili a quelli per il punto di rugiada. E' in genere ancora necessario un procedimento iterativo per stabilire valori di P (o di T), di x_i ($\equiv z_i$) e di y_i che soddisfano la (*7.111*).

Esempio 7.13. Una miscela liquida di metano(1), etano(2) e propano(3) viene alimentata in un vaporizzatore di equilibrio di tipo flash mantenuto a 50(°F) e a 200(psia). Calcolare la frazione della corrente dell'alimentazione originaria che lascia il vaporizzatore allo stato liquido e le composizioni delle fasi in equilibrio. Il processo è continuo e la composizione dell'alimentazione (in frazioni molari) è

$$z_1 = 0{,}10 \qquad z_2 = 0{,}20 \qquad z_3 = 0{,}70$$

mentre i valori di K_i a 50(°F) e a 200(psia) sono

$$K_1 = 10{,}2 \qquad K_2 = 1{,}76 \qquad K_3 = 0{,}543$$

Il calcolo di flash utilizzerà le (*7.113*) e (*7.114*). La risoluzione diretta della (*7.114*) rispetto ad L non è agevole ed i calcoli manuali vengono di solito effettuati con un procedimento alternativo del tutto equivalente. Si assume un valore di L e si calcolano le x_i mediante le (*7.113*). Se la somma delle x_i calcolate dà uno, allora il valore di L assunto è consistente con i dati valori di K_i e con la data composizione dell'alimentazione; in caso contrario, si deve scegliere un nuovo valore di L e si devono ripetere i calcoli fino a che $\Sigma x_i = 1$.

I calcoli relativi al problema in esame sono riassunti nella seguente tabella:

Componente	K_i	x_i per $L = 0{,}65$	x_i per $L = 0{,}75$	x_i per $L = 0{,}703$	$y_i = K_i x_i$
metano	10,2	0,024	0,030	0,027	0,275
etano	1,76	0,158	0,168	0,162	0,285
propano	0,543	0,833	0,790	0,811	0,440
Σx_i		1,015	0,988	1,000	$\Sigma y_i = 1{,}000$

Per il primo tentativo, si assume $L = 0{,}65$. L'equazione (*7.113*), applicata a ciascuna componente,dà:

$$x_1 = \frac{0{,}10}{0{,}65 + 10{,}2(1-0{,}65)} = 0{,}024$$

$$x_2 = \frac{0.20}{0{,}65 + 1{,}76(1-0{,}65)} = 0{,}158$$

$$x_3 = \frac{0.70}{0{,}65 + 0{,}543(1-0{,}65)} = 0{,}833$$

Questi valori x_i danno per somma 1,015, per cui si deve tentare un nuovo valore di L. Con $L = 0{,}75$, come è indicato nella tabella, la somma delle x_i calcolate dà 0,988, cosicché il vero L dovrà essere compreso fra 0,65 e 0,75. I calcoli successivi portano ad $L = 0{,}703$; i valori corrispondenti delle x_i e delle y_i di equilibrio sono riportati nelle due ultime colonne della tabella.

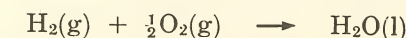
I valori di K_i dati nell'enunciato di questo problema sono stati calcolati direttamente da valori *sperimentali* di x_i e di y_i mediante l'equazione di definizione $K_i = y_i/x_i$. Quindi il calcolo di flash qui effettuato ritrova semplicemente valori di x_i e di y_i già noti. Se questo fosse un "vero" calcolo di flash, le risposte non sarebbero note ed i valori di K_i corretti non potrebbero venire calcolati in base all'equazione di definizione. Sarebbe in tal caso necessario un procedimento iterativo. In sostanza il calcolo riportato qui come esempio corrisponde all'ultima iterazione di tale procedimento.

7.8 STECHIOMETRIA DELLE REAZIONI CHIMICHE. VARIAZIONI DI GRANDEZZE ASSOCIATE AD UNA REAZIONE

Fino a questo punto, il trasporto interfase di materia è stato il solo meccanismo considerato come causa delle variazioni della composizione chimica di una fase in un sistema chiuso. Tuttavia, sotto opportune condizioni, si possono verificare cambiamenti di composizione come conseguenza di scomparsa o di creazione di specie chimiche dovute ad una *reazione chimica*. Il calcolo delle variazioni di grandezze associate alle reazioni chimiche e delle condizioni di equilibrio nei sistemi reagenti costituisce l'argomento dei rimanenti paragrafi di questo capitolo.

Coefficienti stechiometrici; coordinate di reazione.

Per la maggior parte degli studiosi e dei tecnici di materie scientifiche è del tutto familiare la notazione "chimica" solitamente adottata per le singole reazioni chimiche. Così, la combinazione di idrogeno gassoso, $H_2(g)$, con ossigeno gassoso, $O_2(g)$, per formare acqua liquida, $H_2O(l)$, si scrive:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

L'uso della notazione chimica serve bene come ausilio nei calcoli di bilancio di materia e nei calcoli termodinamici per sistemi semplici in cui avvengono soltanto poche reazioni chimiche. Tuttavia, lo sviluppo sistematico dei metodi della termodinamica delle reazioni chimiche e l'applicazione dei risultati a sistemi reagenti complessi risultano facilitati dall'impiego di una notazione "algebrica" equivalente, ma un po' più astratta. Per il seguito sarà conveniente usare entrambe le notazioni; qui viene illustrata brevemente la notazione algebrica.

Una singola reazione chimica in un sistema contenente m specie chimiche si scrive algebricamente nella forma

$$0 = \sum_i \nu_i X_i(p) \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \tag{7.119}$$

dove $X_i(p)$ rappresenta la formula chimica della specie i ed include una indicazione (p) dello stato fisico di i, solido (p) = (s), liquido (p) = (l) o gassoso (p) = (g). I ν_i sono i *coefficienti stechiometrici* o *numeri stechiometrici* determinati in base alla notazione "chimica" della reazione. Per convenzione, ν_i è negativo per un *reagente* e positivo per un *prodotto*. Se una particolare specie chimica k di un sistema non partecipa alla reazione (cioè se è "inerte"), allora $\nu_k = 0$. Per la reazione $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$, la (*7.119*) diventa

$$0 = \nu_1 X_1(g) + \nu_2 X_2(g) + \nu_3 X_3(l)$$

dove

$$X_1(g) \equiv H_2(g) \qquad \nu_1 = -1$$
$$X_2(g) \equiv O_2(g) \qquad \nu_2 = -\tfrac{1}{2}$$
$$X_3(l) \equiv H_2O(l) \qquad \nu_3 = 1$$

Le reazioni chimiche possono venire "combinate" in senso algebrico. Si considerino q reazioni chimiche per le quali i coefficienti stechiometrici delle specie $X_i(p)$ sono $\nu_{i,j}$, dove $j = 1, 2, \ldots, q$ indica la particolare reazione. Si scriva la (*7.119*) per ciascuna reazione:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_i \nu_{i,1} X_i(p) \\ 0 &= \sum_i \nu_{i,2} X_i(p) \\ &\vdots \\ 0 &= \sum_i \nu_{i,q} X_i(p) \end{aligned} \tag{7.120}$$

dove ciascun gruppo di specie $\{i\}$ è specifico per quella particolare reazione e non include necessariamente tutte le specie del sistema. Sommando queste q equazioni ed ordinando, si ha:

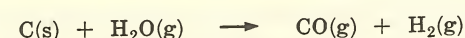
$$0 = \sum_i \left(\sum_j \nu_{i,j} \right) X_i(p) \tag{7.121}$$

Se, confrontando la (*7.121*) con la (*7.119*), si trova che per ciascuna specie i

$$\nu_i = \sum_j \nu_{i,j} \tag{7.122}$$

la singola reazione chimica (*7.119*) può essere formalmente considerata come la "somma" delle q reazioni (*7.120*).

Esempio 7.14. Si consideri la reazione di sintesi del gas d'acqua:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Nella forma algebrica (*7.119*), questa reazione si scrive

$$0 = \nu_1 X_1(s) + \nu_2 X_2(g) + \nu_3 X_3(g) + \nu_4 X_4(g) \tag{1}$$

dove

$$X_1(s) \equiv C(s) \qquad \nu_1 = -1$$
$$X_2(g) \equiv H_2O(g) \qquad \nu_2 = -1$$
$$X_3(g) \equiv CO(g) \qquad \nu_3 = 1 \tag{2}$$
$$X_4(g) \equiv H_2(g) \qquad \nu_4 = 1$$

Si vuole mostrare che la reazione (*1*) può essere considerata la somma delle due reazioni

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$
$$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

Con la notazione algebrica le ultime due reazioni si scrivono:

$$0 = \nu_{1,1} X_1(s) + \nu_{5,1} X_5(g) + \nu_{3,1} X_3(g) \tag{3}$$
$$0 = \nu_{2,2} X_2(g) + \nu_{4,2} X_4(g) + \nu_{5,2} X_5(g) \tag{4}$$

dove

$$X_1(s) \equiv C(s) \qquad \nu_{1,1} = -1$$
$$X_2(g) \equiv H_2O(g) \qquad \nu_{2,2} = -1$$
$$X_3(g) \equiv CO(g) \qquad \nu_{3,1} = 1$$
$$X_4(g) \equiv H_2(g) \qquad \nu_{4,2} = 1$$
$$X_5(g) \equiv O_2(g) \qquad \nu_{5,1} = -\tfrac{1}{2} \qquad \nu_{5,2} = \tfrac{1}{2}$$

Bisogna ora mostrare che la (*7.122*) è soddisfatta per ciascun coefficiente stechiometrico ν_i della reazione (*1*). Si ha:

$$\nu_1 = \nu_{1,1} + \nu_{1,2} = -1 + 0 = -1$$
$$\nu_2 = \nu_{2,1} + \nu_{2,2} = 0 - 1 = -1$$
$$\nu_3 = \nu_{3,1} + \nu_{3,2} = 1 + 0 = 1$$
$$\nu_4 = \nu_{4,1} + \nu_{4,2} = 0 + 1 = 1$$
$$\nu_5 = \nu_{5,1} + \nu_{5,2} = -\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 0$$

Poiché questi risultati sono in accordo con le (*2*), la reazione (*1*) è effettivamente la somma delle reazioni (*3*) e (*4*).

Dato un sistema formato da molte specie chimiche, si potrebbe postulare il verificarsi di un grande numero di reazioni chimiche. Similmente, un'unica reazione globale nota potrebbe in linea di principio essere considerata, in senso *algebrico*, il risultato netto della combinazione di molte reazioni più semplici. L'applicazione dei metodi termodinamici nella previsione degli stati di equilibrio di tali sistemi richiede la conoscenza preventiva delle possibili reazioni chimiche *indipendenti* coerentemente con le particolari specie che si assumono presenti nel sistema. Il numero r e la natura di queste reazioni si possono determinare nel modo seguente:

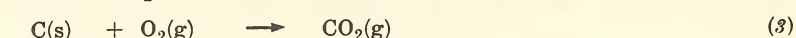
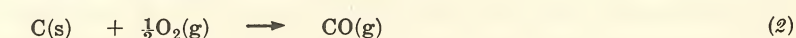
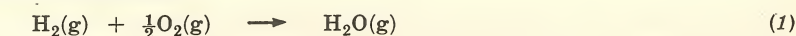
(*a*) Si scrivono le equazioni di reazione per la formazione di ciascuna specie chimica dai suoi elementi (reazioni di formazione).

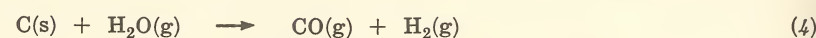
(*b*) Si combinano queste equazioni in modo da eliminare dal gruppo delle equazioni tutti gli elementi che non sono considerati presenti nel sistema.

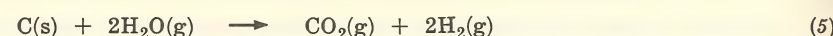
Le r equazioni risultanti, ovvero r equazioni qualsiasi che siano combinazioni lineari di queste, rappresentano le reazioni indipendenti cercate.

Esempio 7.15. Determinare le reazioni chimiche indipendenti per un sistema contenente $C(s)$, $H_2O(g)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$ ed $H_2(g)$.

Si possono scrivere tre reazioni di formazione:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \tag{1}$$
$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \tag{2}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \tag{3}$$

L'elemento $O_2(g)$ non è considerato presente nel sistema e deve venire eliminato dalle *(1)*, *(2)* e *(3)*. Sottraendo la *(1)* dalla *(2)* si ha

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad (4)$$

Similmente, moltiplicando la *(1)* per 2 e sottraendo l'equazione risultante dalla *(3)* si ottiene

$$C(s) + 2H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g) \qquad (5)$$

Vi sono quindi *due* reazioni indipendenti possibili ($r = 2$) per il sistema dato. Le due reazioni indipendenti non sono necessariamente soltanto le *(4)* e *(5)*; moltiplicando la *(2)* per 2 e sottraendo dall'equazione risultante la *(3)*, si ha

$$C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \qquad (6)$$

La *(4)* o la *(5)* insieme alla *(6)* potrebbero ancora costituire una coppia di reazioni indipendenti.

Se la $CO_2(g)$ *non* si assumesse presente nel sistema, l'equazione di formazione *(3)* non dovrebbe essere scritta. Sottraendo la *(1)* dalla *(2)* per eliminare l'$O_2(g)$, si otterrebbe in tal caso l'unica reazione indipendente *(4)* ($r = 1$), che è la reazione del gas d'acqua dell'esempio 7.14.

In un sistema chiuso che subisce una reazione chimica, le variazioni dei numeri di moli delle specie chimiche presenti non sono fra loro indipendenti. Nel caso generale di r reazioni indipendenti, tali variazioni sono legate, attraverso i coefficienti stechiometrici, ad r variabili indipendenti chiamate *coordinate di reazione* o, più comunemente, gradi di avanzamento delle reazioni ϵ_j. Nel resto del paragrafo, la trattazione verrà limitata al caso di un'unica reazione indipendente, il cui grado di avanzamento è ϵ.

Questa singola reazione viene spesso rappresentata con la $0 = \nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \nu_3 X_3 + \nu_4 X_4$; al procedere della reazione, le variazioni dei numeri di moli delle specie X_1, X_2, X_3 ed X_4 sono direttamente collegate ai coefficienti stechiometrici ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 secondo le

$$\frac{dn_2}{dn_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad \text{ovvero} \quad \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_1}{\nu_1}$$

$$\frac{dn_3}{dn_1} = \frac{\nu_3}{\nu_1} \quad \text{ovvero} \quad \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_1}{\nu_1}$$

$$\frac{dn_4}{dn_1} = \frac{\nu_4}{\nu_1} \quad \text{ovvero} \quad \frac{dn_4}{\nu_4} = \frac{dn_1}{\nu_1}$$

Le precedenti equazioni possono venire combinate per dare

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} \equiv d\epsilon$$

oppure, più in generale,

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{dn_m}{\nu_m} \equiv d\epsilon \qquad (7.123)$$

Quindi la relazione fra una variazione differenziale dn_i del numero di moli di una specie e la variazione differenziale $d\epsilon$ del grado di avanzamento della reazione è, *per definizione*, rappresentata da una semplice proporzionalità, che si ottiene dalla *(7.123)* nella forma più compatta

$$\boxed{dn_i = \nu_i\, d\epsilon} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.124)$$

La definizione di ϵ viene completata dalla specificazione che ϵ sia *zero* in qualche particolare condizione del sistema, di solito nello stato iniziale prima della reazione. Indicando con n_{i_0} i numeri di moli in questo stato iniziale, si ha

$$\epsilon = 0 \quad \text{per} \quad n_i = n_{i_0} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m)$$

Integrando la *(7.124)* per ciscuna specie i, si ottiene allora

$$\int_{n_{i_0}}^{n_i} dn_i = n_i - n_{i_0} = \nu_i \int_0^{\epsilon} d\epsilon = \nu_i \epsilon$$

da cui

$$\boxed{n_i = n_{i_0} + \nu_i \epsilon} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.125)$$

Sommando la *(7.125)* rispetto a tutte le m specie, si ha:

$$\boxed{n = n_0 + \nu\epsilon} \qquad (7.126)$$

dove

$$n = \sum n_i \qquad n_0 = \sum n_{i_0} \qquad \nu = \sum \nu_i$$

Dividendo la *(7.125)* per la *(7.126)*, si ottiene la frazione molare *totale* z_i della specie i nel sistema:

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i_0} + \nu_i \epsilon}{n_0 + \nu\epsilon}$$

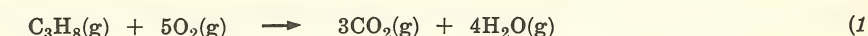
ovvero

$$z_i = \frac{z_{i_0} + \nu_i \xi}{1 + \nu\xi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.127)$$

dove $z_{i_0} = n_{i_0}/n_0$ e $\xi = \epsilon/n_0$.

Esempio 7.16. In una bomba calorimetrica, 0,02(g moli) di propano (C_3H_8) vengono ossidate completamente ad anidride carbonica (CO_2) e vapor d'acqua (H_2O) bruciandole con 0,6(g moli) di aria. Qual è la composizione finale del sistema? Assumere l'aria formata dal 21% in moli di ossigeno (O_2) e dal 79% in moli di azoto (N_2).

La reazione di ossidazione nella notazione chimica convenzionale si scrive

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g) \qquad (1)$$

D'altra parte il sistema è formato da *cinque* componenti – $C_3H_8(1)$, $O_2(2)$, $N_2(3)$, $CO_2(4)$, e $H_2O(5)$ – per cui la reazione *(1)* secondo la notazione algebrica diventa

$$0 = \sum_{i=1}^{5} \nu_i X_i(p)$$

con

$$\begin{aligned} X_1(g) &\equiv C_3H_8(g) & \nu_1 &= -1 \\ X_2(g) &\equiv O_2(g) & \nu_2 &= -5 \\ X_3(g) &\equiv N_2(g) & \nu_3 &= 0 \\ X_4(g) &\equiv CO_2(g) & \nu_4 &= 3 \\ X_5(g) &\equiv H_2O(g) & \nu_5 &= 4 \\ & & \nu = \sum \nu_i &= 1 \end{aligned}$$

In base all'enunciato del problema, i numeri di moli iniziali n_{i_0} sono

$$\begin{aligned} n_{1_0} &= 0{,}02\,(\text{g moli}) \\ n_{2_0} &= (0{,}21)(0{,}6) = 0{,}126\,(\text{g moli}) \\ n_{3_0} &= (0{,}79)(0{,}6) = 0{,}474\,(\text{g moli}) \\ n_{4_0} &= n_{5_0} = 0 \end{aligned}$$

ed il numero di moli di propano finale è zero ($n_1 = 0$). Il valore corrispondente del grado di avanzamento della reazione si trova risolvendo la *(7.125)* rispetto ad ϵ con $i = 1$:

$$\epsilon = \frac{n_1 - n_{1_0}}{\nu_1} = \frac{0 - 0{,}02}{-1} = 0{,}02\ (\text{g moli})$$

I restanti numeri di moli finali n_i ($i = 2, 3, 4, 5$) sono dati ancora dalla (*7.125*) introducendo in essa i precedenti valori di n_{i_0} e di ϵ. Per esempio, per l'ossigeno risulta:

$$n_2 = n_{2_0} + \nu_2\epsilon = 0{,}126 + (-5)(0{,}02) = 0{,}026(\text{g mole})$$

I risultati sono riassunti nella tabella seguente ed espressi come numeri di moli n_i e come frazioni molari y_i.

Specie	Iniziale		Finale	
	n_{i_0}	y_{i_0}	n_i	y_i
C_3H_8	0,02	0,0323	0,0	0,0
O_2	0,126	0,2032	0,026	0,0406
N_2	0,474	0,7645	0,474	0,7406
CO_2	0,0	0,0	0,06	0,0938
H_2O	0,0	0,0	0,08	0,1250
	$n_0 = \Sigma n_{i_0} = 0{,}62$		$n = \Sigma n_i = 0{,}64$	

Variazioni di grandezze associate ad una reazione.

Per ciascuna fase di un sistema a π fasi ed a m componenti, la (*3.35*) fornisce una espressione del differenziale totale della funzione di Gibbs in funzione delle sue variabili canoniche e viene qui riscritta nella forma

$$d(nG)^p = -(nS)^p dT^p + (nV)^p dP^p + \sum_i \mu_i^p dn_i^p \qquad (7.128)$$

dove μ_i^p ($\equiv \bar{G}_i^p$) è il potenziale chimico della specie i nella fase p. Se il sistema è in equilibrio di fase, la temperatura, la pressione e il potenziale chimico di ciascuna specie sono uniformi in tutte le fasi e le p equazioni rappresentate dalle (*7.128*) possono venire sommate per ottenere una equazione per il differenziale della funzione di Gibbs totale G^t per l'intero sistema di p fasi:

$$dG^t = -S^t dT + V^t dP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (7.129)$$

Quest'ultima è un'equazione molto generale, ma la sua più comune applicazione riguarda sistemi reagenti per i quali una specie particolare qualsiasi compare soltanto in una fase. In questo caso, l'identificazione di una specie identifica anche la sua fase. Se si verificano variazioni dei numeri di moli n_i in conseguenza di una singola reazione chimica entro un sistema chiuso, mediante la (*7.124*) ciascuna variazione infinitesima dn_i può venire allora sostituita col prodotto $\nu_i d\epsilon$ e la (*7.129*) diventa

$$dG^t = -S^t dT + V^t dP + \Delta G_{T,P}\, d\epsilon \qquad (7.130)$$

dove, per definizione,

$$\Delta G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \qquad (7.131)$$

La funzione $\Delta G_{T,P}$ è la *variazione della funzione di Gibbs della reazione*. Risulta dalla (*7.130*) che essa è evidentemente uguale alla $(\partial G^t/\partial\epsilon)_{T,P}$, e fornisce quindi una misura della variazione della grandezza totale del sistema G^t a T e P costanti col *grado di avanzamento della reazione* rappresentato dalla coordinata di reazione ϵ. Inoltre le unità di misura di $\Delta G_{T,P}$ devono essere le unità di G^t divise per le unità di ϵ. Così, quando G^t viene espressa in (cal) ed ϵ in (g moli), $\Delta G_{T,P}$ risulta espressa in (cal)/(g mole) e può quindi essere considerata come una proprietà intensiva del sistema per una data reazione con un gruppo assegnato di coefficienti stechiometrici (si noti che questi coefficienti vanno considerati come numeri puri).

E' conveniente scrivere $\Delta G_{T,P}$ come somma di due termini, il primo dei quali si riferisca alle specie chimiche nei loro *stati standard*. Per fare questo, si deve applicare la (*7.14*) alla specie

i, ponendo $\quad G = \mu_i, \quad f_{\text{finale}} = \hat{f}_i \quad$ e $\quad f_{\text{iniziale}} = f_i^\circ$

Con ciò si ottiene

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) \qquad (7.132)$$

Gli stati standard sono contrassegnati con l'apice (°) e rappresentano gli stati delle specie chimiche *pure* alla temperatura del sistema e ad una pressione fissata (quest'ultima condizione è in contrapposizione con quella relativa agli stati standard del paragrafo 7.4, per i quali la pressione era ancora quella del sistema). Sostituendo la (*7.132*) nella (*7.131*), si ha:

$$\boxed{\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT\ln\prod(\hat{f}_i/f_i^\circ)^{\nu_i}} \qquad (7.133)$$

dove

$$\boxed{\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i\mu_i^\circ} \qquad (7.134)$$

ed il simbolo $\prod$ sta ad indicare il prodotto esteso a tutte le specie i. La funzione ΔG° è la *variazione della funzione di Gibbs standard* (ovvero nello stato standard) *della reazione* e dipende soltanto dalla temperatura. Il rapporto della fugacità $\hat{f}_i/f_i^\circ$ è definito dalla (*7.68*) come l'attività $\hat{a}_i$ e la (*7.133*) può essere dunque riscritta nella forma

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G^\circ + RT\ln\prod\hat{a}_i^{\nu_i} \qquad (7.133a)$$

Altre *variazioni di grandezze standard della reazione* possono venire definite in maniera simile:

$$\boxed{\Delta M^\circ = \sum_i \nu_i M_i^\circ} \qquad (7.135)$$

e sono legate a ΔG° da equazioni analoghe alle corrispondenti relazioni fra le grandezze già ricavate. Si ha così un'equazione di Gibbs-Helmholtz (cfr. il problema 3.9) che fornisce la *variazione di entalpia standard della reazione* ΔH°:

$$\boxed{\Delta H^\circ = -RT^2\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT}} \qquad (7.136)$$

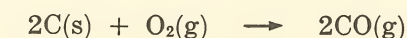
Questa quantità viene spesso chiamata *calore standard di reazione*. Inoltre la *variazione di capacità termica standard della reazione* ΔC_P° e la *variazione di entropia standard della reazione* ΔS° sono date dalle:

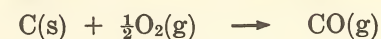
$$\boxed{\Delta C_P^\circ = \frac{d\Delta H^\circ}{dT}} \qquad (7.137)$$

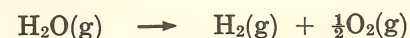
$$\boxed{\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}} \qquad (7.138)$$

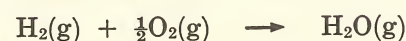
Nelle (*7.136*) e (*7.137*) si sono usati i simboli di derivata ordinaria poiché le variazioni di grandezze standard della reazione sono funzioni soltanto della temperatura.

Due importanti proprietà stechiometriche delle ΔM° si possono ricavare direttamente dalla definizione (*7.135*). Per prima cosa, se si moltiplicano tutti i coefficienti stechiometrici di una data reazione per lo stesso fattore α, il valore di ΔM° per la nuova reazione è esattamente α volte il valore relativo alla reazione di partenza. Per esempio, il valore di ΔM° per la reazione

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

è esattamente il *doppio* del valore corrispondente alla reazione

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

Similmente, il valore di ΔM° per la reazione

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

è l'*opposto* del valore di ΔM° per la reazione

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$

Una seconda importante caratteristica di queste funzioni è una proprietà di additività. Se una particolare reazione chimica globale si può considerare come la somma algebrica di q reazioni sussidiarie, i coefficienti stechiometrici della reazione globale e di quelle sussidiarie sono legati fra loro dalla (*7.122*). Sostituendo questa equazione nella (*7.135*), si ottiene

$$\Delta M^\circ = \sum_i \Big(\sum_j \nu_{i,j}\Big) M_i^\circ = \sum_j \Big(\sum_i \nu_{i,j} M_i^\circ\Big)$$

ovvero

$$\Delta M^\circ = \sum_j \Delta M_j^\circ \qquad (7.139)$$

dove

$$\Delta M_j^\circ = \sum_i \nu_{i,j} M_i^\circ$$

Quindi il valore di ΔM° di una reazione globale è la somma dei valori ΔM_j° di qualsiasi gruppo di reazioni sussidiarie la cui somma dia la reazione globale.

Esempio 7.17. Ricavare le equazioni per il calcolo di ΔH° e di ΔG° ad una temperatura qualsiasi T dai valori noti ΔH_0° e ΔG_0° ad una temperatura di riferimento T_0. Assumere ΔC_P° noto in funzione di T.

L'integrazione della (*7.137*) da T_0 a T fornisce l'espressione desiderata per ΔH°:

$$\boxed{\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P^\circ \, dT} \qquad (7.140)$$

Similmente, l'integrazione della (*7.136*) da T_0 a T dà:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT \qquad (7.141)$$

Sostituendo in quest'ultima a ΔH° la (*7.140*) ed eseguendo l'integrazione, si ottiene:

$$\boxed{\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T} \Delta C_P^\circ \, dT - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{T}\, dT} \qquad (7.142)$$

La raccolta dei valori di ΔM° alle varie T per tutte le reazioni di interesse pratico non è né realizzabile né necessaria. Le equazioni (*7.140*) e (*7.142*) mostrano che ΔH° e ΔG° per una T qualsiasi si possono calcolare dai valori di ΔH° e di ΔG° ad una singola temperatura di riferimento T_0, pur di conoscere ΔC_P° nell'intervallo di temperatura da T_0 a T. L'equazione (*7.139*) mostra inoltre che non è neppure necessario tabulare ΔH° e ΔG° alla T_0 per *ogni* reazione che interessa; bastano i dati relativi ad un gruppo rappresentativo di reazioni sussidiarie, che possono venire combinate algebricamente per ottenere altre reazioni. La scelta più conveniente di queste reazioni sussidiarie è quella delle *reazioni di formazione* dei composti (si veda l'esempio 7.15).

Le variazioni di grandezze standard di formazione vengono indicate col simbolo ΔM_f° e le moderne raccolte di dati sono riferite alla temperatura di 25(°C). Come stato standard di un gas si assume lo stato ipotetico di gas perfetto del gas puro alla pressione di 1(atm), mentre come stato standard di un liquido o di un solido si assume lo stato reale del liquido o del solido puri

alla pressione di 1(atm). Segue dalla (*7.25*) che lo stato standard di un gas è uno stato di *fugacità unitaria*, se la fugacità è espressa in atmosfere.

La dipendenza di ΔH° e di ΔG° dalla temperatura viene stabilita nel modo seguente. Secondo la (*7.135*), ΔC_P° è dato dalla

$$\Delta C_P^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \qquad (7.143)$$

Un'espressione per la dipendenza di ΔC_P° dalla temperatura si ottiene sostituendo nella (*7.143*) a $C_{P_i}^\circ$ delle equazioni opportune. Per la maggior parte degli scopi pratici, risulta sufficientemente generale la seguente equazione empirica per $C_{P_i}^\circ$ (v. i paragrafi 4.6 e 4.7):)

$$C_{P_i}^\circ = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i/T^2 \qquad (7.144)$$

dove a_i, b_i, c_i e d_i sono costanti relative alla specie i. Sostituendo questa equazione nella (*7.143*), si ottiene

$$\Delta C_P^\circ = \Delta a + (\Delta b)T + (\Delta c)T^2 + (\Delta d)/T^2 \qquad (7.145)$$

dove

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i, \quad \ldots, \quad \Delta d = \sum_i \nu_i d_i \qquad (7.146)$$

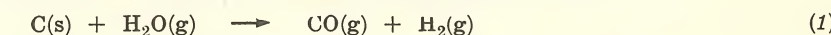
Combinando la (*7.145*) con le (*7.140*) e (*7.142*) si ottiene infine, integrando e ordinando,

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + T_0(\Delta a)(\tau - 1) + \frac{T_0^2 \Delta b}{2}(\tau^2 - 1) + \frac{T_0^3 \Delta c}{3}(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta d}{T_0}\Big(\frac{\tau - 1}{\tau}\Big) \qquad (7.147)$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ = {} & \Delta H_0^\circ + (\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ)\tau + T_0(\Delta a)(\tau - 1 - \tau \ln \tau) \\ & - \frac{T_0^2 \Delta b}{2}(\tau^2 - 2\tau + 1) - \frac{T_0^3 \Delta c}{6}(\tau^3 - 3\tau + 2) - \frac{\Delta d}{2T_0}\Big(\frac{\tau^2 - 2\tau + 1}{\tau}\Big)\end{aligned} \qquad (7.148)$$

dove $\tau = T/T_0$ è una temperatura assoluta adimensionale.

Esempio 7.18. Calcolare ΔH° e ΔG° a 1000(°C) per la reazione di sintesi del gas d'acqua

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad (1)$$

I dati standard di formazione a 25(°C) sono, per $H_2O(g)$,

$$\Delta H_f^\circ = -57\,798(\text{cal})/(\text{g mole}) \qquad \Delta G_f^\circ = -54\,635(\text{cal})/(\text{g mole})$$

e per CO(g)

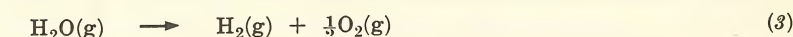
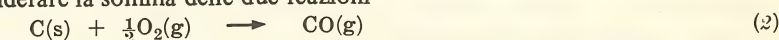
$$\Delta H_f^\circ = -26\,416(\text{cal})/(\text{g mole}) \qquad \Delta G_f^\circ = -32\,808(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Le costanti dell'equazione delle capacità termiche (*7.144*) per le specie chimiche pure nei loro stati standard sono riportate nella seguente tabella, corrispondente all'impiego per C_P° delle unità (cal)/(g mole)(K):

Composto	a	$10^3 b$	$10^7 c$	$10^{-5} d$
C(s)	4,10	1,02	0,0	−2,10
$H_2O(g)$	7,256	2,298	2,83	0,0
CO(g)	6,420	1,665	−1,96	0,0
$H_2(g)$	6,947	−0,200	4,81	0,0

I valori di ΔH° e di ΔG° richiesti si calcolano mediante le (*7.147*) e (*7.148*). Come si è mostrato nell'esempio 7.14, la reazione (*1*) si può considerare la somma delle due reazioni

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad (2)$$

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad (3)$$

Ma la (*2*) è la reazione di formazione di CO(g) e la (*3*) è esattamente l'inverso della reazione di formazione dell'$H_2O(g)$. Le funzioni ΔH_0° e ΔG_0° della reazione (*1*) a $T_0 = 25(°C) = 298(K)$ sono allora date dalle

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_f^\circ[CO(g)] - \Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = -26\,416 - (-57\,798) = 31\,382(\text{cal})/(\text{g mole})$$

e $$\Delta G_0^\circ = \Delta G_f^\circ[CO(g)] - \Delta G_f^\circ[H_2O(g)] = -32\,808 - (-54\,635) = 21\,827 (cal)/(g\ mole)$$

I valori di Δa, Δb, Δc e Δd si trovano applicando la (*7.146*) ai dati riportati nell'enunciato del problema. Così,

$$\Delta a = (-1)(4{,}10) - (1)(7{,}256) + (1)(6{,}420) + (1)(6{,}947) = 2{,}011 (cal)/(g\ mole)(K)$$

e similmente si trova
$$\Delta b = -1{,}853 \times 10^{-3} (cal)/(g\ mole)(K)^2$$
$$\Delta c = 2 \times 10^{-9} (cal)/(g\ mole)(K)^3$$
$$\Delta d = 2{,}10 \times 10^5 (cal)(K)/(g\ mole)$$

Si possono ora calcolare ΔH° e ΔG°. Per $T = 1000(°C)$ e $T_0 = 25(°C)$, la temperatura adimensionale τ vale

$$\tau = \frac{T}{T_0} = \frac{1000 + 273}{25 + 273} = 4{,}272$$

Sostituendo i precedenti valori numerici nella (*7.147*), si ha:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ = {} & 31\,382 + (298)(2{,}011)(4{,}272 - 1) \\ & + (\tfrac{1}{2})(298)^2(-1{,}853 \times 10^{-3})[(4{,}272)^2 - 1] \\ & + (\tfrac{1}{3})(298)^3(2 \times 10^{-9})[(4{,}272)^3 - 1] \\ & + (\tfrac{1}{298})(2{,}10 \times 10^5)[(4{,}272 - 1)/4{,}272] \\ = {} & 32.465 (cal)/(g\ mole)\end{aligned}$$

Similmente, la risoluzione della (*7.148*) rispetto a ΔG° fornisce:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ = {} & 31\,382 + (21\,827 - 31\,382)(4{,}272) \\ & + (298)(2{,}011)(4{,}272 - 1 - 4{,}272 \ln 4{,}272) \\ & - (\tfrac{1}{2})(298)^2(-1{,}853 \times 10^{-3})[(4{,}272)^2 - (2)(4{,}272) + 1] \\ & - (\tfrac{1}{6})(298)^3(2 \times 10^{-9})[(4{,}272)^3 - (3)(4{,}272) + 2] \\ & - (\tfrac{1}{2})(\tfrac{1}{298})(2{,}10 \times 10^5)\left[\frac{(4{,}272)^2 - (2)(4{,}272) + 1}{4{,}272}\right] \\ = {} & -11\,197 (cal)/(g\ mole)\end{aligned}$$

I valori calcolati di ΔH° e di ΔG° a 1000(°C) si riferiscono alla reazione (*1*) con i coefficienti stechiometrici indicati nella (*1*) stessa ed alla conversione di C(s) e di H_2O(g) nei loro stati standard a 1000(°C) nei prodotti CO(g) ed H_2(g) anch'essi nei loro stati standard a 1000(°C).

7.9 CALCOLI DI EQUILIBRI CHIMICI DI REAZIONE

Una miscela di specie chimiche, portata a contatto con un catalizzatore in un recipiente ben agitato, reagirà in maggiore o minore misura per formare nuove specie chimiche a spese di tutti o soltanto di alcuni dei composti originari presenti nel sistema. Dopo che sarà trascorso un tempo sufficiente (che può essere anche infinito, se il catalizzatore è poco efficace), la composizione del sistema raggiungerà un vero valore stazionario, in generale diverso dalla composizione di partenza. In questo paragrafo viene trattata l'applicazione dei metodi termodinamici alla previsione di questi stati di *equilibrio chimico*. Gli stati di equilibrio, anche se possibili in senso termodinamico, possono risultare realizzabili o meno su una scala dei tempi reali nell'impianto o in laboratorio, ma tutte le questioni relative alle *velocità* delle reazioni non possono trovare una risposta nell'ambito della termodinamica. Tuttavia, la conoscenza degli stati di equilibrio di un sistema reagente è importante, poiché la conversione *all'equilibrio* delle specie reagenti nelle specie prodotti (misurata, ad es., dalla coordinata di reazione ϵ), è la *massima* conversione possibile alle specificate condizioni di T e di P.

Un criterio per l'equilibrio chimico.

La condizione di equilibrio rispetto a variazioni nei numeri di moli per un sistema chiuso, eterogeneo, è data dalla

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \qquad (3.69)$$

Se le variazioni dei numeri di moli si verificano in conseguenza di un'unica reazione chimica, la (*7.130*) diventa $(dG^t)_{T,P} = \Delta G_{T,P}\, d\epsilon$, e per la (*3.69*) si ha $\Delta G_{T,P}\, d\epsilon = 0$. Poiché quest'ultima equazione deve valere per $d\epsilon$ arbitrario, segue che

$$\boxed{\Delta G_{T,P} = 0} \qquad (7.149)$$

rappresenta un criterio per l'equilibrio chimico di un sistema in cui avviene una sola reazione chimica. Questo risultato si può facilmente generalizzare a sistemi in cui avvengono r reazioni chimiche indipendenti. Si ottiene così

$$(\Delta G_{T,P})_j = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, r) \qquad (7.150)$$

dove $(\Delta G_{T,P})_j$ è la variazione della funzione di Gibbs della reazione per la j-esima reazione chimica indipendente.

Poiché $(\Delta G_{T,P})_j = \sum_i \nu_{i,j}\mu_i$ in base alla definizione (*7.131*) e poiché ciascun μ_i è in generale una funzione di T, di P e delle frazioni molari delle varie specie, la (*7.150*) costituisce un gruppo di r relazioni implicite che devono valere fra le variabili intensive in condizioni di equilibrio chimico. Il raggiungimento di uno stato di equilibrio completo per un sistema reagente polifasico richiede inoltre che sia soddisfatta la condizione (*3.76*) dell'equilibrio di fase. La generalizzazione della regola delle fasi (*3.77*) in modo da includere gli r vincoli aggiuntivi del tipo (*7.150*) si ottiene con una semplice estensione delle considerazioni svolte nell'esempio 3.14. Il risultato è

$$\boxed{F = 2 - \pi + m - r} \qquad (7.151)$$

Quindi l'effetto della presenza di reazioni chimiche consiste nella *diminuzione* del numero di gradi di libertà di un sistema PVT in equilibrio. Tuttavia, come si è osservato nel problema 3.18, il teorema di Duhem rimane invariato.

Esempio 7.19. Determinare il numero di gradi di libertà all'equilibrio di un sistema chimicamente reagente formato da zolfo solido S e dai tre gas O_2, SO_2 ed SO_3.

Vi sono quattro specie chimiche ($m = 4$) e due fasi ($\pi = 2$) nel sistema considerato. Il numero di reazioni indipendenti è *due* ($r = 2$), poiché gli elementi S(s) ed O_2(g) che compaiono nelle reazioni di formazione

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad S(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$$

sono entrambi ritenuti presenti all'equilibrio. La regola delle fasi generalizzata (*7.151*) fornisce quindi $F = 2 - 2 + 4 - 2 = 2$.

Il sistema ha dunque *due* gradi di libertà e la specificazione di due qualsiasi delle variabili intensive P, T e frazioni molari di equilibrio delle specie gassose (la frazione molare dello zolfo nella fase solida è sempre uno) fissa lo stato di equilibrio del sistema.

L'applicazione pratica del criterio di equilibrio chimico (*7.149*) risulta facilitata se si fanno comparire in maniera più esplicita le variabili termodinamiche, il che si può fare utilizzando le relazioni presentate nel par. 7.8. Sostituendo la (*7.133*) nella (*7.149*) si ottiene, ordinando:

$$\prod (\hat{f}_i/f_i^\circ)^{\nu_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

ovvero anche

$$\boxed{\prod (\hat{f}_i/f_i^\circ)^{\nu_i} = K} \qquad (7.152)$$

dove

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \qquad (7.153)$$

La funzione K, che dipende soltanto da T, è detta *"costante" dell'equilibrio* chimico. I valori numerici di ΔG°, e quindi di K, si possono ricavare ad una temperatura qualsiasi dai dati di formazione tabulati e dai valori delle capacità termiche, come si è illustrato nell'esempio 7.18. Le espressioni della $\hat{f}_i$ si devono in generale ricavare da un'equazione di stato oppure da un'espressione di G^E.

Applicazione alle reazioni fra gas.

Il caso di una singola reazione in fase gassosa è di particolare importanza, per cui verrà considerato con qualche dettaglio. Lo stato standard di una specie gassosa è uno stato di fugacità unitaria se le fugacità vengono espresse in (atm); quindi $f_i^\circ = 1(\text{atm})$ e la (*7.152*) diventa

$$\prod \hat{f}_i^{\nu_i} = K$$

Sostituendo ad $\hat{f}_i$ l'espressione equivalente $\hat{f}_i = y_i\hat{\phi}_i P$ e riordinando si ottiene

$$\prod (y_i\hat{\phi}_i)^{\nu_i} = P^{-\nu}K \qquad (7.154)$$

dove $\nu = \sum \nu_i$ e P deve essere espressa in (atm).

La più comune applicazione della (*7.154*) riguarda la determinazione delle condizioni di equilibrio di una miscela gassosa di composizione iniziale nota. Ciò corrisponde ad un'applicazione del teorema di Duhem, secondo cui per rendere determinato il problema si devono specificare due parametri dell'equilibrio variabili in maniera indipendente. Nel caso in esame, le frazioni molari dei componenti vengono eliminate esprimendole in funzione delle composizioni iniziali e della coordinata di reazione adimensionale ξ mediante le (*7.127*), scritte in termini di y invece che in termini di z:

$$y_i = \frac{y_{i_0} + \nu_i\xi}{1 + \nu\xi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.155)$$

Sostituendo le y_i date dalle (*7.155*) nella (*7.154*), questa diventa un'unica equazione fra le tre variabili T, P e ξ. La specificazione di due qualsiasi di esse, in conformità col teorema di Duhem, permette di determinare la variabile rimanente. Tuttavia la risoluzione del problema può risultare complicata a causa della dipendenza di $\hat{\phi}_i$ da T, da P e da ξ.

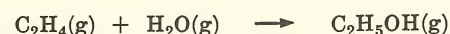
Reazioni fra gas perfetti.

Il caso più semplice della (*7.154*) si ha per una miscela reagente di gas perfetti, per cui è $\hat{\phi}_i = 1$ e quindi:

$$\prod y_i^{\nu_i} = P^{-\nu}K \qquad (7.156)$$

In questo caso particolare, le parti dell'equazione di equilibrio dipendenti da T, da P e dalla composizione sono distinte e separabili, per cui la risoluzione della (*7.156*) rispetto a ξ, a P o a T risulta diretta.

Esempio 7.20. L'etanolo (C_2H_5OH) si può ottenere per idratazione in fase vapore dell'etilene (C_2H_4) secondo la reazione

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_5OH(g)$$

L'alimentazione di un reattore in cui si realizza questa reazione è costituita da una miscela gassosa col 25% in moli di etilene ed il 75% in moli di vapor d'acqua. Dare una stima della composizione del prodotto, nell'ipotesi che la reazione avvenga a 125(°C) e ad 1(atm). Un valore di ΔG° a 125(°C), calcolato col metodo dell'esempio 7.18, è 1082(cal)/(g mole).

La migliore stima che si possa fare della composizione del prodotto consiste nella determinazione della composizione di *equilibrio* alle date T e P. Si assumerà che le miscele gassose si comportino come miscele di gas perfetti; si potrà quindi applicare la (*7.156*). Per le specie chimiche $C_2H_4 \equiv (1)$, $H_2O \equiv (2)$, e $C_2H_5OH \equiv (3)$, coefficienti stechiometrici sono $\nu_1 = -1, \nu_2 = -1$, e $\nu_3 = 1$. Quindi $\nu = \sum \nu_i = -1$, e l'equazione di bilancio materiale (*7.155*) fornisce:

$$y_1 = \frac{y_{1_0} + \nu_1\xi}{1 + \nu\xi} = \frac{0{,}25 - \xi}{1 - \xi}$$

$$y_2 = \frac{y_{2_0} + \nu_2\xi}{1 + \nu\xi} = \frac{0{,}75 - \xi}{1 - \xi} \qquad (1)$$

$$y_3 = \frac{y_{3_0} + \nu_3\xi}{1 + \nu\xi} = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

La costante di equilibrio K si calcola dalla definizione (*7.153*), con $\Delta G^\circ = 1082(\text{cal})/(\text{g mole})$ e $T = 273 + 125 = 398(\text{K})$:

$$K = \exp\left(\frac{-1082}{1{,}987 \times 398}\right) = 0{,}254$$

L'equazione (*7.156*) dà quindi:

$$\left(\frac{0{,}25 - \xi}{1 - \xi}\right)^{-1}\left(\frac{0{,}75 - 1}{1 - \xi}\right)^{-1}\left(\frac{\xi}{1 - \xi}\right)^{+1} = (1)^{+1} \times 0{,}254$$

ovvero

$$\frac{\xi(1 - \xi)}{(0{,}25 - \xi)(0{,}75 - \xi)} = 0{,}254$$

Risolvendo rispetto a ξ si ha $\xi = 0{,}0395$ e sostituendo questo valore nelle (*1*) si ottiene infine la composizione di equilibrio del prodotto:

$$y_1 = 0{,}219 \qquad y_2 = 0{,}740 \qquad y_3 = 0{,}041$$

Per definizione, la coordinata di reazione ξ (ovvero ϵ) fornisce una misura del grado di avanzamento della reazione, ovvero della "resa" di una reazione. Così, un aumento di ξ (o di ϵ) per una data reazione indica uno "spostamento verso destra", cioè la conversione di più specie reagenti nelle specie prodotti. Nel caso particolare di una reazione fra gas perfetti, si possono fare alcune importanti generalizzazioni riguardanti gli effetti di grandezze termodinamiche e di variabili di processo sul valore di equilibrio di ξ (o di ϵ); queste generalizzazioni, sebbene valide a stretto rigore soltanto per il caso dei gas perfetti, si possono spesso applicare anche a sistemi di gas reali.

Si parte dalla (*7.156*) scritta nella forma equivalente

$$K_y = P^{-\nu}K \qquad (7.157)$$

dove

$$K_y \equiv \prod y_i^{\nu_i} \qquad (7.158)$$

Secondo la (*7.157*), K_y è funzione di T e di P soltanto, poiché K è funzione della sola T. D'altra parte, in base alle (*7.158*) e (*7.155*), K_y può essere considerata funzione della sola variabile ξ, per valori fissati delle composizioni iniziali y_{i_0}. Si può inoltre dimostrare (la dimostrazione è però molto lunga e non verrà perciò qui riportata) che

$$\frac{d\xi}{dK_y} > 0 \qquad (7.159)$$

e quindi, per la (*7.159*), si possono trarre indicazioni sull'andamento di ξ dal corrispondente andamento di K_y.

La prima generalizzazione riguarda il valore relativo di ξ. Secondo la definizione (*7.153*) di K, un valore grande e negativo di ΔG° darà un valore grande di K e quindi, per la (*7.157*), di K_y. Questo implica, per la (*7.159*), una ξ di equilibrio grande relativamente alla ξ corrispondente ad una reazione di identica stechiometria, ma con una ΔG° negativa minore. Inversamente, una reazione con una ΔG° grande e positiva darà una ξ di equilibrio piccola rispetto a quella che si avrebbe per una reazione simile con una ΔG° positiva più piccola. Il segno ed il valore assoluto di ΔG° forniscono dunque indicazioni sulla resa prevedibile per una data reazione; valori grandi

e negativi di ΔG° implicano alte conversioni all'equilibrio nei prodotti di reazione, mentre valori grandi ma positivi di ΔG° implicano piccole conversioni all'equilibrio nelle specie prodotto.

Due altre generalizzazioni riguardano gli effetti dei cambiamenti di temperatura e di pressione sul valore di equilibrio di ξ. La derivata di ξ rispetto alla temperatura è data da

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{d\xi}{dK_y}\right)\left(\frac{\partial K_y}{\partial T}\right)_P$$

Ma dalla (*7.157*)

$$\left(\frac{\partial K_y}{\partial T}\right)_P = P^{-\nu}\frac{dK}{dT}$$

e dalla (*7.153*)

$$\frac{dK}{dT} = \left[\exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)\right]\frac{d(-\Delta G^\circ/RT)}{dT}$$

Combinando quest'ultima con la (*7.153*) stessa e con la (*7.136*), si ottiene

$$\frac{dK}{dT} = \frac{K\,\Delta H^\circ}{RT^2}$$

L'equazione della $(\partial\xi/\partial T)_P$ diventa allora

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{d\xi}{dK_y}P^{-\nu}\frac{K\,\Delta H^\circ}{RT^2}$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{K_y}{RT^2}\frac{d\xi}{dK_y}\right]\Delta H^\circ \qquad (7.160)$$

Analogamente si può trovare per la derivata di ξ rispetto alla pressione:

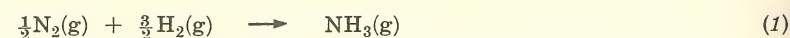
$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{K_y}{P}\frac{d\xi}{dK_y}\right](-\nu) \qquad (7.161)$$

I termini in parentesi quadre nelle (*7.160*) e (*7.161*) sono sempre positivi, per cui i segni delle $(\partial\xi/\partial T)_P$ e $(\partial\xi/\partial P)_T$ sono determinati soltanto dai segni di ΔH° e di $\nu(=\Sigma\nu_i)$, rispettivamente. Si può allora concludere che:

(*a*) Se ad una data temperatura ΔH° è positiva, cioè se la reazione standard è *endotermica*, un aumento di T a P costante porta ad un aumento del valore di ξ all'equilibrio. Se ΔH° è negativa, cioè se la reazione standard è *esotermica*, un aumento di T a P costante provoca una diminuzione della ξ di equilibrio.

(*b*) Se il coefficiente stechiometrico totale $\nu(=\Sigma\nu_i)$ è *negativo*, un aumento di P a T costante porta ad un aumento del valore di equilibrio di ξ. Se ν è *positivo*, un aumento di P a T costante provoca una diminuzione della ξ di equilibrio.

Esempio 7.21. Stabilire i probabili effetti che aumenti di P e di T possono avere sulla resa in ammoniaca (NH_3) della reazione

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad (1)$$

Per tale reazione, $\Delta H^\circ = -11\,040(\text{cal})/(\text{g mole})$ a 25(°C).

In assenza di dati su cui basare un calcolo rigoroso, si assuma che il sistema reagente sia una miscela di gas perfetti. Il coefficiente stechiometrico totale ν è

$$\nu = \Sigma\nu_i = -\tfrac{1}{2} - \tfrac{3}{2} + 1 = -1$$

Secondo la (*7.161*), quindi, un aumento della pressione favorirà la produzione di una *maggiore* quantità di ammoniaca secondo la reazione (*1*). La reazione standard è esotermica a 25(°C): quindi, per la (*7.160*), un aumento di T a questo livello termico provocherà una *diminuzione* della conversione in ammoniaca. In effetti, la ΔH° della reazione (*1*) è negativa a *tutte* le temperature di pratico interesse, per cui quest'ultima conclusione vale in generale per la reazione di sintesi dell'ammoniaca considerata come un gas perfetto.

Entrambi gli effetti suddetti vengono sfruttati nella produzione commerciale di ammoniaca attraverso la reazione (*1*). La maggior parte dei moderni impianti per la produzione di ammoniaca impiegano pressioni molto elevate insieme con le più basse temperature che risultano compatibili con una velocità di reazione ragionevole.

Equilibri nei sistemi con molte reazioni.

Fin qui si è presa in considerazione la previsione degli stati di equilibrio soltanto per sistemi in cui avviene un'unica reazione chimica indipendente. L'approccio seguito in questo caso particolare è stato quello di sviluppare un'espressione di $(dG^t)_{T,P}$ in funzione delle variabili di composizione e di porla uguale a zero in accordo con la condizione di equilibrio (*3.69*). Questo metodo si può facilmente generalizzare per applicarlo al caso di r reazioni chimiche indipendenti. Tuttavia un simile metodo porta ad r equazioni complicate che devono venire risolte simultaneamente, per cui i calcoli manuali risultano di solito estremamente laboriosi. Inoltre queste equazioni non si adattano neppure bene a venire risolte con l'aiuto delle macchine calcolatrici automatiche. Il procedimento moderno di risoluzione dei problemi di equilibrio dei sistemi con molte reazioni è quindi basato sul metodo alternativo equivalente indicato nel paragrafo 3.6.

Tale metodo richiede un'espressione di G^t in termini di variabili di composizione, e le concentrazioni delle specie all'equilibrio vengono poi determinate direttamente come quel gruppo di valori delle composizioni che *rende minima* G^t a date T e P, come richiesto sempre dalla (*3.68*). La risoluzione delle equazioni così sviluppate risulterebbe ancora più laboriosa con metodi manuali, ma la risoluzione mediante le macchine calcolatrici automatiche risulta invece facilitata. Nella presente trattazione, verrà preso in considerazione soltanto il calcolo delle composizioni di equilibrio per reazioni in fase gassosa a date T, P e composizioni iniziali.

La funzione di Gibbs totale G^t del sistema è data dalla (*7.2*):

$$G^t = \sum_i n_i\bar{G}_i = \sum_i n_i\mu_i$$

Questa è la funzione di cui si deve cercare il minimo rispetto ai numeri di moli n_i a T e P costanti, con i vincoli imposti dai bilanci materiali per un sistema chiuso. I μ_i sono dati dalla (*7.132*) nella forma

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(\hat{f}_i/f_i^\circ)$$

ed $\hat{f}_i$ è legata a $\hat{\phi}_i$ dalla

$$\hat{f}_i = y_i\hat{\phi}_i P$$

Gli stati standard sono quelli adottati in precedenza per i calcoli di reazione chimica e μ_i° è assunto uguale a $\Delta G^\circ_{f_i}$, variazione della funzione di Gibbs per la reazione di formazione standard della specie i. Facendo uso delle atmosfere (atm) come unità di pressione, sarà $f_i^\circ = 1$. Combinando le ultime tre equazioni, con $f_i^\circ = 1$ e $\mu_i^\circ = \Delta G^\circ_{f_i}$ si ottiene, ordinando,

$$G^t = \sum_i n_i\Delta G^\circ_{f_i} + \left(\sum_i n_i\right)RT\ln P + RT\sum_i n_i\ln n_i - RT\sum_i n_i\ln\left(\sum_i n_i\right) + RT\sum_i n_i\ln\hat{\phi}_i \qquad (7.162)$$

dove le y_i sono state eliminate sostituendovi i numeri di moli n_i.

Si deve ora trovare il gruppo delle n_i che rende minima G^t [nella forma data dalla (*7.162*)], a T e P costanti, con i vincoli costituiti dai bilanci materiali. La risoluzione standard di questo tipo di problema si ottiene attraverso il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange. Ciò richiede che i vincoli imposti dai bilanci materiali vengano incorporati nell'espressione di G^t. Le equazioni di bilancio materiale si ottengono nel seguente modo.

Sebbene le specie molecolari non si conservino in un sistema chimicamente reagente, la massa invece deve essere costante. Sia A_k il numero totale di masse atomiche dell'elemento k-esimo presenti nel sistema, determinato dalla composizione iniziale del sistema. Sia a_{ik} il nu-

mero di atomi dell'elemento k-esimo presenti in ciascuna molecola della specie chimica i. Allora, per ciascun elemento k, $\sum_i n_i a_{ik} = A_k$, ovvero

$$\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k = 0$$

Moltiplicando questa equazione per una costante indeterminata λ_k e sommando poi l'espressione risultante rispetto a tutte le k, si ottiene

$$\sum_k \left\{ \lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k \right] \right\} = 0$$

Poiché questa quantità è zero, si può aggiungere al secondo membro della (*7.162*) ottenendo:

$$G^t = \sum_i n_i \Delta G^\circ_{f_i} + \left(\sum_i n_i \right) RT \ln P + RT \sum_i n_i \ln n_i - RT \sum_i n_i \ln \left(\sum_i n_i \right)$$

$$+ RT \sum_i n_i \ln \hat{\phi}_i + \sum_k \left\{ \lambda_k \left[\sum_i (n_i a_{ik}) - A_k \right] \right\} \qquad (7.163)$$

Il passo finale consiste nella differenziazione della (*7.163*) rispetto a ciascun numero di moli n_i, per ottenere le derivate $[\partial G^t / \partial n_i]_{T, P, n_j}$ che devono essere quindi poste uguali a zero. Questo porta alle:

$$\Delta G^\circ_{f_i} + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, m) \qquad (7.164)$$

Ve ne sono m di tali equazioni. Inoltre vi sono w equazioni di bilancio materiale della forma

$$\sum_i y_i a_{ik} = A_k \Big/ \sum_i n_i \qquad (k = 1, 2, \ldots, w) \qquad (7.165)$$

dove w è il numero di elementi presenti nei composti che formano il sistema. Infine le y_i devono soddisfare alla

$$\sum_i y_i = 1 \qquad (7.166)$$

Tutto ciò fornisce un totale di $m + w + 1$ equazioni.

Le incognite di queste equazioni sono le y_i, di cui ve ne sono m, le λ_k di cui ve ne sono w, ed il termine $\sum_i n_i$, il che dà un totale di $m + w + 1$ incognite. Quindi il gruppo delle equazioni (*7.164*), (*7.165*) e (*7.166*) può venire risolto rispetto a tutte le incognite.

Tuttavia la (*7.164*) è stata ricavata col presupposto che tutte le $\hat{\phi}_i$ siano note. Se la fase considerata è un gas perfetto, ciascuna $\hat{\phi}_i$ è effettivamente nota ed è anzi uguale ad uno, ma per i gas reali ciascuna $\hat{\phi}_i$ è una funzione delle varie y_i, che devono a loro volta venire determinate. E' quindi necessario un procedimento iterativo, a cui si dà inizio ponendo $\hat{\phi}_i$ uguale ad uno. La risoluzione delle equazioni fornisce poi un preliminare gruppo di y_i. Per basse pressioni o per alte temperature, questo risultato è di solito senz'altro accettabile. Altrimenti, si impiega un'equazione di stato insieme con i valori di y_i calcolati per ricavare un nuovo e più corretto gruppo di $\hat{\phi}_i$ da utilizzare nella (*7.164*), e si determina un nuovo gruppo di y_i. Il procedimento viene ripetuto fino a che due iterazioni successive non portano a nessun cambiamento significativo nelle y_i. Tutti i calcoli vengono eseguiti col calcolatore, compreso il calcolo delle $\hat{\phi}_i$ mediante equazioni del tipo della (*7.41*).

E' importante notare che, in questo procedimento, la questione relativa a quali reazioni chimiche siano presenti non interviene mai direttamente in nessuna delle equazioni. Tuttavia, la scelta di un gruppo di specie chimiche è del tutto equivalente alla scelta di un gruppo di reazioni indipendenti fra le specie stesse. In ogni caso, un gruppo di specie o un gruppo di reazioni indipendenti devono sempre essere assunti, e in generale a scelte diverse corrisponderanno risultati diversi.

Esempio 7.22. Calcolare la composizione di equilibrio a 1000(K) e ad 1(atm) di un sistema formato dalle specie gassose CH_4, H_2O, CO, CO_2, ed H_2, nell'ipotesi che nello stato iniziale prima delle reazioni siano presenti 2(g moli) di CH_4 e 3(g moli) di H_2O. I valori di ΔG°_f a 1000(K) sono

$\Delta G^\circ_{f_{CH_4}} = 4610$(cal)/(g mole) $\qquad \Delta G^\circ_{f_{H_2O}} = -46\,030$(cal)/(g mole)

$\Delta G^\circ_{f_{CO}} = -47\,940$(cal)/(g mole) $\qquad \Delta G^\circ_{CO_2} = -94\,610$(cal)/(g mole) $\qquad \Delta G^\circ_{f_{H_2}} = 0$

I richiesti valori di A_k si ricavano dai numeri di moli iniziali, mentre i valori di a_{ik} risultano direttamente dalle formule chimiche delle specie chimiche. Questi valori sono riportati nella seguente tabella.

	Elemento k		
	Carbonio	Ossigeno	Idrogeno
	A_k = n° di masse atomiche di k nel sistema		
	$A_C = 2$	$A_O = 3$	$A_H = 14$
Specie i	a_{ik} = n° di atomi di k per molecola di i		
CH_4	$a_{CH_4, C} = 1$	$a_{CH_4, O} = 0$	$a_{CH_4, H} = 4$
H_2O	$a_{H_2O, C} = 0$	$a_{H_2O, O} = 1$	$a_{H_2O, H} = 2$
CO	$a_{CO, C} = 1$	$a_{CO, O} = 1$	$a_{CO, H} = 0$
CO_2	$a_{CO_2, C} = 1$	$a_{CO_2, O} = 2$	$a_{CO_2, H} = 0$
H_2	$a_{H_2, C} = 0$	$a_{H_2, O} = 0$	$a_{H_2, H} = 2$

Ad 1(atm) e a 1000(K), l'ipotesi di gas perfetti è verosimilmente del tutto giustificata e si può quindi omettere il termine $\ln \hat{\phi}_i$ della (*7.164*). Inoltre $\ln P$ è zero e la (*7.164*) diventa

$$\Delta G^\circ_{f_i} + RT \ln y_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$$

Le cinque equazioni risultanti dalla (*7.164*) sono qui [con $RT = 1987$(cal)/(g mole)]:

$$CH_4: \quad 4610 + RT \ln y_{CH_4} + \lambda_C + 4\lambda_H = 0$$
$$H_2O: \quad -46\,030 + RT \ln y_{H_2O} + 2\lambda_H + \lambda_O = 0$$
$$CO: \quad -47\,940 + RT \ln y_{CO} + \lambda_C + \lambda_O = 0$$
$$CO_2: \quad -94\,610 + RT \ln y_{CO_2} + \lambda_C + 2\lambda_O = 0$$
$$H_2: \quad RT \ln y_{H_2} + 2\lambda_H = 0$$

Dalla (*7.165*) si ricavano tre bilanci materiali:

$$C: \quad y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2} = 2/\Sigma n_i$$
$$H: \quad 4y_{CH_4} + 2y_{H_2O} + 2y_{H_2} = 14/\Sigma n_i$$
$$O: \quad y_{H_2O} + y_{CO} + 2y_{CO_2} = 3/\Sigma n_i$$

Infine la (*7.166*) richiede che

$$y_{CH_4} + y_{H_2O} + y_{CO} + y_{CO_2} + y_{H_2} = 1$$

La risoluzione simultanea di queste nove equazioni fornisce i seguenti risultati:

$y_{CH_4} = 0{,}0199$

$y_{H_2O} = 0{,}0995 \qquad \Sigma n_i = 8{,}656$

$y_{CO} = 0{,}1753 \qquad \lambda_C/RT = 0{,}797$

$y_{CO_2} = 0{,}0359 \qquad \lambda_O/RT = 25{,}1$

$y_{H_2} = 0{,}6694 \qquad \lambda_H/RT = 0{,}201$

$\Sigma y_i = 1{,}0000$

Le λ_i non hanno nessun interesse pratico, ma sono state incluse fra i risultati per completezza.

PROBLEMI RISOLTI

TERMODINAMICA DELLE SOLUZIONI (paragrafi 7.1-7.5)

7.1. Derivare la (*7.2*)

Le funzioni M^t discusse in relazione alla (*7.2*) rappresentano proprietà estensive. Esse sono cioè omogenee di primo grado.

$$M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots) = \alpha M^t(n_1, n_2, \ldots) \tag{1}$$

dove P e T sono assunte costanti. Per variazioni infinitesime di $M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)$, dovute a variazioni infinitesime di α ad $n_1, n_2, \ldots$, costanti, dalla (*1*) si ricava:

$$dM^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots) = M^t(n_1, n_2, \ldots)\, d\alpha$$

ovvero

$$\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial \alpha} = M^t(n_1, n_2, \ldots) \tag{2}$$

Applicando la regola della derivazione composta, si può anche scrivere

$$\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial \alpha} = \sum \left[\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial(\alpha n_i)}\right]_{\alpha n_j} \left[\frac{\partial(\alpha n_i)}{\partial \alpha}\right]_{n_i}$$

ovvero

$$\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial \alpha} = \sum n_i \left[\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial(\alpha n_i)}\right]_{\alpha n_j} \tag{3}$$

dove la sommatoria è estesa a tutte le i.

Eguagliando i secondi membri delle equazioni (*2*) e (*3*), si ottiene:

$$M^t(n_1, n_2, \ldots) = \sum n_i \left[\frac{\partial M^t(\alpha n_1, \alpha n_2, \ldots)}{\partial(\alpha n_i)}\right]_{\alpha n_j} \tag{4}$$

Poiché la (*4*) ha validità generale, deve valere per il caso particolare $\alpha = 1$, nel qual caso diventa:

$$M^t(n_1, n_2, \ldots) = \sum n_i \left[\frac{\partial M^t(n_1, n_2, \ldots)}{\partial n_i}\right]_{n_j} \tag{5}$$

Notando che $M^t(n_1, n_2, \ldots) \equiv nM$ e che, con la condizione implicita della costanza di P e T,

$$\left[\frac{\partial M^t(n_1, n_2, \ldots)}{\partial n_i}\right]_{n_j} = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{n_j} = \bar{M}_i$$

si ricava che la (*5*) si riduce a

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i$$

che è la (*7.2*). Questo risultato è un caso particolare del *teorema di Eulero sulle funzioni omogenee*.

7.2. (*a*) Derivare l'*equazione di Gibbs-Duhem* per le proprietà molari parziali $\bar{M}_i$:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP \tag{1}$$

(*b*) Applicare questa equazione ai due componenti di una soluzione binaria a T e P costanti e interpretare graficamente i risultati.

(*a*) Dalla (*7.2*) si ricava che il differenziale totale $d(nM)$ della quantità globale nM $(\equiv M^t)$ è

$$d(nM) = \sum n_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dn_i \tag{2}$$

Comunque nM $(\equiv M^t)$ può essere considerata una funzione di T, P ed n_i e pertanto si può anche scrivere come espressione alternativa

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \sum \bar{M}_i dn_i \tag{3}$$

in cui il coefficiente di dn_i nella sommatoria è stato abbreviato usando la definizione (*7.1*). Sia la (*2*) sia la (*3*) sono atte ad indicare variazioni infinitesime di nM dovute a variazioni infinitesime di T, di P e di n_i. Pertanto la loro combinazione dà

$$\sum n_i d\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP \tag{4}$$

che è una forma dell'equazione di Gibbs-Duhem. L'equazione ricercata (*1*) si ottiene dividendo la (*4*) per n, poiché la costanza di n implica la costanza di x.

(*b*) Per un sistema binario a T e P costante, la (*1*) diventa

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0 \tag{5}$$

E poiché le proprietà M_i sono caratteristiche dei componenti puri e pertanto sono funzioni delle sole P e T, la (*5*) può essere riscritta come

$$x_1 d(\bar{M}_1 - M_1) + x_2 d(\bar{M}_2 - M_2) = 0 \tag{6}$$

Dividendo la (*5*) per dx_1 e notando che $x_2 = 1 - x_1$, si ottiene

$$x_1 \frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = -(1 - x_1)\frac{d\bar{M}_2}{dx_1} \tag{7}$$

Similmente, dividendo la (*6*) per dx_1, si ha

$$x_1 \frac{d(\bar{M}_1 - M_1)}{dx_1} = -(1 - x_1)\frac{d(\bar{M}_2 - M_2)}{dx_1} \tag{8}$$

Le equazioni (*7*) e (*8*) affermano che le derivate delle $\bar{M}_i$ (o delle $\bar{M}_i - M_i$) rispetto alla composizione, a T e P costanti, non sono indipendenti, ma sono legate tra di loro nel modo esposto. Per esempio, le pendenze delle curve rappresentative di $\bar{M}_i - M_i$ mostrate nella fig. 7-24 hanno segno opposto per ogni valore di x_1, come richiesto dalla (*8*).

Gli estremi del campo di composizione in $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$ hanno particolare interesse. Se $d\bar{M}_1/dx_1$ è finita per $x_1 = 0$, dalle (*7*) ed (*8*) si ricava:

$$\frac{d\bar{M}_2}{dx_1} = \frac{d(\bar{M}_2 - M_2)}{dx_1} = 0 \quad \text{per } x_1 = 0$$

Similmente se $d\bar{M}_2/dx_2$ è finita per $x_2 = 0$, cioè se $d\bar{M}_2/dx_1$ è finita per $x_1 = 1$, si ha:

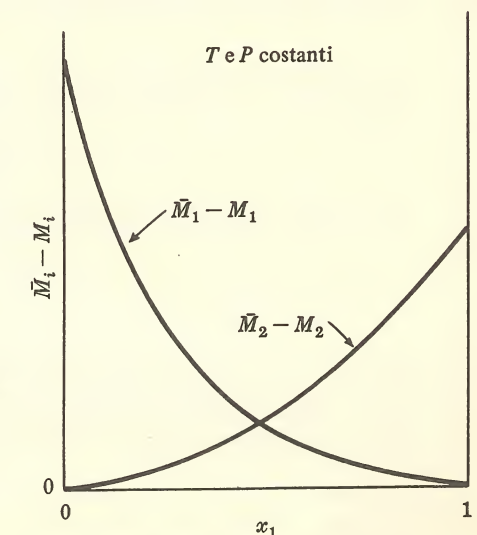
$$\frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = \frac{d(\bar{M}_1 - M_1)}{dx_1} = 0 \quad \text{per } x_1 = 1$$

Le derivate limiti $d\bar{M}_i/dx_i$ per $x_i = 0$ hanno valore finito per soluzioni non elettrolitiche e le ultime due equazioni richiedono che le curve di $\bar{M}_i - M_i$ diventino tangenti all'asse delle composizioni in $x_i = 1$. Le due curve di fig. 7-24 hanno appunto tale comportamento.

Fig. 7-24

Un'altra importante proprietà del diagramma di $\bar{M}_i - M_i$ segue dalla (*6*). Si consideri la proprietà di mescolamento ΔM riferita agli stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall:

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i = x_1(\bar{M}_1 - M_1) + x_2(\bar{M}_2 - M_2)$$

Il differenziale totale di ΔM è

$$d\Delta M = x_1 d(\bar{M}_1 - M_1) + (\bar{M}_1 - M_1)\,dx_1 + x_2 d(\bar{M}_2 - M_2) + (\bar{M}_2 - M_2)\,dx_2$$

Poiché $x_1 + x_2 = 1$, $dx_2 = -dx_1$, e il primo e il terzo termine del secondo membro dell'ultima equazione sono collegati dalla (*6*), l'espressione di $d\Delta M$ diviene così

$$d\Delta M = [(\bar{M}_1 - M_1) - (\bar{M}_2 - M_2)]\,dx_1$$

Evidentemente $\Delta M = 0$ per $x_1 = 0$ e per $x_1 = 1$; da ciò risulta che, integrando l'ultima equazione da $x_1 = 0$ ad $x_1 = 1$, si ottiene

$$\int_0^1 [(\bar{M}_1 - M_1) - (\bar{M}_2 - M_2)]\,dx_1 = 0 \qquad (9)$$

o anche

$$\int_0^1 (\bar{M}_1 - M_1)\,dx_1 = \int_0^1 (\bar{M}_2 - M_2)\,dx_1 \qquad (10)$$

L'equazione (*10*) prescrive che le aree comprese sotto le due curve di $\bar{M}_i - M_i$ in funzione di x_1 siano uguali, mentre la (*9*) richiede che l'area netta sotto il grafico di $[(\bar{M}_1 - M_1) - (\bar{M}_2 - M_2)]$ in funzione di x_1 sia zero.

Le equazioni (*7*), (*8*), (*9*) e (*10*) sono esempi di criteri di *consistenza termodinamica* per le proprietà molari parziali $\bar{M}_i$. Tali criteri forniscono condizioni necessarie ma non sufficienti per la validità di dati termodinamici. Pertanto, determinati $\bar{M}_1$ e $\bar{M}_2$ a T e P costanti per una miscela binaria, essi possono essere sottoposti al criterio della pendenza [(*7*) o (*8*)] o al criterio delle aree [(*9*) o (*10*)]. Se i dati non soddisfano uno qualsiasi di questi criteri, sono inconsistenti e pertanto non corretti. Ma anche se i dati si dimostrano consistenti, non necessariamente essi sono corretti, poiché considerazioni puramente termodinamiche non possono far altro che fornire una base razionale per il rifiuto di dati.

7.3. Dimostrare che per una miscela ideale di gas reali $\delta_{jk} = 0$ per ogni j e k, dove

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

Sostituendo i coefficienti mediante l'uso della (*5.10*), si può scrivere l'equazione del viriale (*5.8*) nella forma

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{(C - B^2)}{(RT)^2}P^2 + \cdots$$

Si può allora ricavare un'espressione per $\ln\phi$ applicando la (*7.20*)

$$\ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T, x \text{ costanti})$$

$$= \frac{BP}{RT} + (\quad)P^2 + (\quad)P^3 + \cdots \qquad (1)$$

dove i coefficienti indicati dalle parentesi sono funzioni soltanto della temperatura e della composizione. Per un componente puro la (*1*) fornisce:

$$\ln\phi_i = \frac{B_{ii}P}{RT} + (\quad)P^2 + (\quad)P^3 + \cdots \qquad (2)$$

Si può ottenere un'espressione per il coefficiente di fugacità del componente i ricorrendo alla (*1*), come indicato nell'esempio 7.4. L'estensione della (*7.41*) di quell'esempio è

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{B_{ii}P}{RT} + \left[\frac{1}{2RT}\sum_j\sum_k y_j y_k(2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right]P + \{\quad\}P^2 + \{\quad\}P^3 + \cdots \qquad (3)$$

in cui i coefficienti rappresentati dalle parentesi graffe sono funzioni soltanto della temperatura e della composizione.

Scegliendo come stati standard quelli basati sulla regola di Lewis-Randall, il coefficiente di attività del componente i in un miscuglio gassoso è

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i f_i} = \frac{\hat{f}_i / y_i P}{f_i / P} = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

da cui si ottiene

$$\ln\gamma_i = \ln\hat{\phi}_i - \ln\phi_i \qquad (4)$$

Sostituendo la (*2*) e la (*3*) nella (*4*) si ricava

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{1}{2RT}\sum_j\sum_k y_j y_k(2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right]P + [\quad]P^2 + [\quad]P^3 + \cdots \qquad (5)$$

Anche in quest'espressione, i coefficienti rappresentati da parentesi quadre sono funzioni soltanto della temperatura e della composizione.

Per una soluzione ideale, $\ln\gamma_i = \ln(1) = 0$ per ogni componente a tutte le temperature, pressioni e composizioni. Pertanto il coefficiente indicato in parentesi quadre per ogni termine dello sviluppo in serie (*5*) deve essere identicamente nullo; in particolare, dall'annullarsi del coefficiente di P si ottiene

$$\sum_j\sum_k y_j y_k(2\delta_{ji} - \delta_{jk}) = 0$$

Perché quest'equazione sia verificata per composizione e temperatura arbitrarie, è necessario che δ_{jk} (e quindi δ_{ji}) sia nullo per ogni possibile scelta della coppia j, k. Relazioni simili, ma molto più complesse, si possono derivare per il terzo coefficiente del viriale e per coefficienti di ordine superiore per le soluzioni ideali di gas. Tali relazioni possono essere ottenute uguagliando a zero i coefficienti dei termini d'ordine superiore della (*5*).

7.4. Una soluzione solvente deve essere prodotta da parti uguali in peso di acetone(a) e diclorometano(d), entrambi a 25(°C). Supponendo di mescolare adiabaticamente i componenti ad una pressione di 1(atm) e trascurando il lavoro meccanico, qual è la temperatura della soluzione solvente così ottenuta?

Dati: Capacità termiche dei componenti puri a 25(°C) e 1(atm).

$$C_{P_a} = 0{,}519(\text{cal})/(\text{g})(\text{K}) \qquad C_{P_d} = 0{,}285(\text{cal})/(\text{g})(\text{K})$$

Entalpia di mescolamento per una soluzione equiponderale acetone-di-clorometano ad 1(atm):

T(°C)	ΔH(cal)/(g)
20	−2,978
25	−2,957
30	−2,936

Per utilità di calcolo, si suppone che il processo consista di due stadi, come indicato nella fig. 7-25. Poiché il processo può essere considerato meccanicamente reversibile, applicando il primo principio al

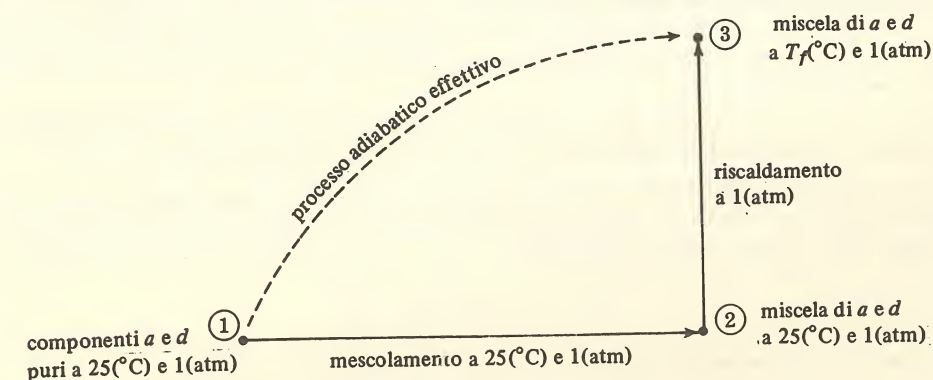



Fig. 7-25

processo complessivo, si ottiene (v. esempio 1.7):

$$\Delta H^t_{13} = \Delta H^t_{12} + \Delta H^t_{23} = 0 \qquad (1)$$

La (*7.59*) fornisce un'espressione per l'entalpia di mescolamento a T e P costanti che può venire applicata allo stadio 1-2:

$$\Delta H^t_{12} = (m_a + m_d)\,\Delta H \qquad (2)$$

dove ΔH è l'entalpia di mescolamento per unità di massa della soluzione.

La variazione di entalpia per lo stadio 2-3 è data da

$$\Delta H^t_{23} = (m_a + m_d)\int_{25}^{T_f} C_P\,dT = (m_a + m_d)C_P(T_f - 25)$$

dove C_P è il calore specifico della miscela supposto indipendente da T per il piccolo intervallo di temperatura qui considerato. Tale calore specifico può essere determinato applicando la (*7.58*)

$$C_P = x_a C_{P_a} + x_d C_{P_d} + \Delta C_P$$

La variazione del calore specifico dovuta al mescolamento ΔC_P è legata a ΔH nello stesso modo in cui C_P è legato ad H

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial\,\Delta H}{\partial T}\right)_{P,x}$$

Combinando le ultime tre equazioni, si ottiene la relazione cercata per ΔH^t_{23}:

$$\Delta H^t_{23} = \left[m_a C_{P_a} + m_d C_{P_d} + (m_a + m_d)\left(\frac{\partial\,\Delta H}{\partial T}\right)_{P,x}\right](T_f - 25) \qquad (3)$$

Sostituendo la (*2*) e la (*3*) nella (*1*) e risolvendo rispetto a T_f, si ha

$$T_f = 25 - \frac{\Delta H}{x_a C_{P_a} + x_d C_{P_d} + (\partial\,\Delta H/\partial T)_{P,x}} \qquad (4)$$

Tutte le grandezze che compaiono nella (*4*) sono dati del problema, ad eccezione della derivata, che può però essere approssimata in base ai valori di ΔH a 20 e 30(°C):

$$\left(\frac{\partial\,\Delta H}{\partial T}\right)_{P,x} \cong \frac{-2{,}936 - (-2{,}978)}{30 - 20} = 0{,}0042\text{(cal)/(g)(K)}$$

Introducendo nella (*4*) i valori numerici, si ottiene il risultato cercato:

$$T_f = 25 - \frac{-2{,}957}{(0{,}50)(0{,}519) + (0{,}50)(0{,}285) + 0{,}0042} = 32{,}3(°\text{C})$$

Pertanto il processo di mescolamento adiabatico qui considerato produce un aumento di temperatura pari a 7,3(°C). Si noti che il segno della variazione di temperatura è determinato dal segno di ΔH. Nel presente caso ΔH è negativo (calore di mescolamento *esotermico*). Se ΔH fosse stato positivo (calore di mescolamento *endotermico*), la temperatura verrebbe diminuita. Se ΔH fosse zero, cioè se la soluzione acetone-diclorometano fosse ideale, la temperatura non sarebbe cambiata in seguito al mescolamento. Si noti inoltre che la variazione di temperatura è indipendente dalla *quantità* di soluzione al 50% prodotta. Si verifica un aumento di temperatura pari a 7,3(°C) sia per 1(libbra) di soluzione solvente, sia per una tonnellata della stessa.

7.5. Ricavare la relazione che lega V_i°, H_i°, G_i° e S_i° con f_i° e con le relative derivate.

Gli stati standard qui considerati sono stati reali o fittizi di sostanze pure e pertanto per determinare le relazioni richieste si possono utilizzare le equazioni valide per le sostanze pure. L'equazione per V_i° segue dalla (*7.38*) applicata allo stato standard:

$$V_i^\circ = RT\left[\frac{\partial(\ln f_i^\circ)}{\partial P}\right]_T \qquad (1)$$

Similmente H_i° si ricava dalla (*7.37*):

$$H_i^\circ = H_i' - RT^2\left[\frac{\partial(\ln f_i^\circ)}{\partial T}\right]_P \qquad (2)$$

L'espressione di G_i° si ricava dalla (*7.30*):

$$G_i^\circ = G_i' + RT\ln(f_i^\circ/P) \qquad (3)$$

Infine S_i° si determina derivando la (*3*) nel modo indicato dalla (*3.39*)

$$S_i^\circ = -\left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial G_i'}{\partial T}\right)_P - RT\left[\frac{\partial(\ln f_i^\circ)}{\partial T}\right]_P + R\ln(f_i^\circ/P)$$

Utilizzando ancora la (*3.39*) si ricava $S_i' = -(\partial G_i'/\partial T)_P$, e pertanto

$$S_i^\circ = S_i' - RT\left[\frac{\partial(\ln f_i^\circ)}{\partial T}\right]_P - R\ln(f_i^\circ/P) \qquad (4)$$

7.6. Derivare le espressioni (*7.65*), (*7.66*) e (*7.67*).

L'equazione (*7.62*) fornisce una relazione generale tra le grandezze di mescolamento e le proprietà molari parziali. Infatti:

$$\frac{P\,\Delta V}{RT} = \frac{P}{RT}\sum x_i(\bar V_i - V_i^\circ)$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = \frac{1}{RT}\sum x_i(\bar H_i - H_i^\circ) \qquad (1)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{1}{R}\sum x_i(\bar S_i - S_i^\circ)$$

Le grandezze riferite agli stati standard si possono considerare come le grandezze relative ai componenti puri, e possono tutte essere collegate alla singola grandezza G_i° mediante le equazioni sviluppate nel capitolo 3. Pertanto dalle (*3.38*) e (*3.39*)

$$V_i^\circ = \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial P}\right)_T \quad \text{e} \quad S_i^\circ = -\left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial T}\right)_P \qquad (2)$$

Similmente, utilizzando l'equazione di Gibbs-Helmholtz (problema 3.9),

$$H_i^\circ = -RT^2\left[\frac{\partial(G_i^\circ/RT)}{\partial T}\right]_P \qquad (3)$$

Relazioni analoghe valgono per le corrispondenti grandezze molari parziali. La base per la loro derivazione è data dal problema 3.12, in cui è stata sviluppata l'equazione

$$d\mu_i = d\bar G_i = -\bar S_i\,dT + \bar V_i\,dP \quad (x \text{ costante})$$

Interpretando $-\bar S_i$ e $\bar V_i$ come coefficienti dei differenziali dT e dP, si ottiene per confronto [v. le (*3.2*) e (*3.3*)]:

$$\bar S_i = -\left(\frac{\partial \bar G_i}{\partial T}\right)_{P,x} \quad \text{e} \quad \bar V_i = \left(\frac{\partial \bar G_i}{\partial P}\right)_{T,x} \qquad (4)$$

Poiché, in base alle (*3.30*) e (*3.32*), $nH = nG + T(nS)$, derivando rispetto a n_i a T, P ed n_j costanti, si ha:

$$\bar H_i = \bar G_i + T\bar S_i$$

Sostituendo la $\bar S_i$, si ottiene l'analoga dell'equazione di Gibbs-Helmholtz:

$$\bar H_i = \bar G_i - T\left(\frac{\partial \bar G_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -RT^2\left[\frac{\partial(\bar G_i/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \qquad (5)$$

Combinando le (*2*), (*3*), (*4*) e (*5*) con la (*1*) e riordinando, si ha

$$\frac{P\,\Delta V}{RT} = \frac{1}{RT}\sum x_i\left[\frac{\partial(\bar G_i - G_i^\circ)}{\partial(\ln P)}\right]_{T,x}$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = -\sum x_i\left\{\frac{\partial[(\bar G_i - G_i^\circ)/RT]}{\partial(\ln T)}\right\}_{P,x} \qquad (6)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = -\frac{1}{RT}\sum x_i\left[\frac{\partial(\bar G_i - G_i^\circ)}{\partial(\ln T)}\right]_{P,x}$$

Ma per la *(7.63)*, $\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln (\hat{f}_i/f_i^\circ)$ e, sostituendo tale espressione nella *(6)*, si ottengono, come richiesto, le *(7.65)*, *(7.66)* e *(7.67)*.

7.7. *(a)* Usando i risultati dell'esempio 7.8, calcolare e rappresentare graficamente, in funzione della composizione, le fugacità del benzolo e del cicloesano in miscele liquide di questi componenti a 40(°C) e ad 1(atm). Le fugacità del benzolo e del cicloesano puri allo stato liquido in queste condizioni sono 0,240(atm) e 0,244(atm) rispettivamente.

(b) Calcolare le costanti della legge di Henry per il benzolo e per il cicloesano a 40(°C) e ad 1(atm).

(a) Dalla definizione *(7.85)*, la fugacità $\hat{f}_i$ è collegata a γ_i e ad f_i° dalla $\hat{f}_i = x_i f_i^\circ \gamma_i$. Le espressioni dei coefficienti di attività dell'esempio 7.8 si riferiscono a stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall, secondo la quale $f_i^\circ = f_i$. Pertanto, combinando l'equazione che definisce tali quantità con le *(7.96a)* e *(7.96b)*, si ottiene per i due componenti, benzolo(1) e cicloesano(2):

$$\hat{f}_1 = x_1 f_1 e^{B(1-x_1)^2}$$

$$\hat{f}_2 = (1-x_1) f_2 e^{Bx_1^2}$$

Dai dati del problema, $f_1 = 0{,}240$(atm) ed $f_2 = 0{,}244$(atm); dall'esempio 7.8, $B = 0{,}458$. Sostituendo tali valori nelle ultime due equazioni, si ottiene:

$$\hat{f}_1 = 0{,}240\, x_1 e^{0{,}458(1-x_1)^2} \qquad (1)$$

$$\hat{f}_2 = 0{,}244(1-x_1) e^{0{,}458 x_1^2} \qquad (2)$$

Tali equazioni sono rappresentate da linee a tratto intero nella fig. 7-26.

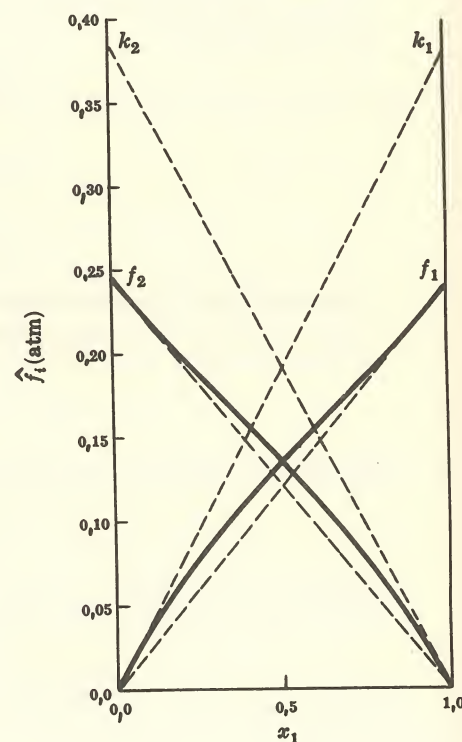
Fig. 7-26

(b) Le costanti della legge di Henry si calcolano dalla *(1)* e dalla *(2)* secondo la definizione *(7.56)*:

$$k_1 = \lim_{x_1 \to 0} \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1}\right) = \lim_{x_1 \to 0} [0{,}240\, e^{0{,}458(1-x_1)^2}] = 0{,}240\, e^{0{,}458} = 0{,}379\text{(atm)}$$

Similmente $$k_2 = \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\hat{f}_2}{x_2}\right) = 0{,}244\, e^{0{,}458} = 0{,}386\text{(atm)}$$

La coppia superiore di rette tratteggiate in fig. 7-26 rappresenta l'approssimazione, secondo la legge di Henry, dell'effettivo andamento di $\hat{f}_i$ in funzione di x_1, mentre la coppia inferiore di rette tratteggiate rappresenta l'approssimazione basata sulla regola di Lewis e Randall. Come è evidente, la legge di Henry fornisce un'ottima approssimazione per un componente ad alta diluizione, mentre la regola di Lewis e Randall dà risultati migliori per un componente ad alta concentrazione.

7.8. La dipendenza dei coefficienti di attività dalla composizione in sistemi binari reali è descritta raramente dalle equazioni simmetriche *(7.96a)* e *(7.96b)*. Comunque si possono fornire espressioni più flessibili per $\ln \gamma_i$ tenendo conto di un maggior numero di termini

nelle equazioni adimensionali di G^E *(7.91)* e *(7.92)*. Ricavare le espressioni di *Margules* a due costanti e di *van Laar* per il $\ln \gamma_i$ ponendo $D = \ldots = 0$ e $D' = \ldots = 0$ nella *(7.91)* e nella *(7.92)* rispettivamente. Confrontare graficamente le due equazioni assegnando alle costanti alcuni valori rappresentativi.

Risolvendo la *(7.91)* rispetto a G^E/RT con $D = \ldots = 0$, si ottiene

$$G^E/RT = Bx_1x_2 + Cx_1x_2(x_1 - x_2)$$

da cui si ricava per nG^E/RT l'espressione

$$\frac{nG^E}{RT} = \frac{Bn_1n_2}{n} + \frac{Cn_1n_2(n_1-n_2)}{n^2}$$

Applicando la *(7.90)* all'ultima equazione, si ha

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = \frac{Bn_2}{n} - \frac{Bn_1n_2}{n^2} + \frac{C(2n_1-n_2)n_2}{n^2} - \frac{2C(n_1-n_2)n_1n_2}{n^3}$$

che diventa, in termini di frazioni molari,

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[B - C(4x_2 - 3)]$$

Per $\ln \gamma_2$ si trova, analogamente, l'equazione

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[B + C(4x_1 - 3)]$$

Le ultime due equazioni sono le equazioni di Margules a due costanti per una miscela binaria. Esse assumono una forma leggermente differente mediante le sostituzioni $A_{12} = B - C$, $A_{21} = B + C$:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2\left[1 + 2x_1\left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right)\right]$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21}x_1^2\left[1 + 2x_2\left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1\right)\right] \qquad (1)$$

Le equazioni di van Laar si ricavano dalla *(7.92)* in modo analogo. Risolvendo la *(7.92)* rispetto a G^E/RT con $D' = \ldots = 0$, si ottiene

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1x_2}{B' + C'(x_1 - x_2)}$$

o anche

$$\frac{nG^E}{RT} = \frac{n_1n_2}{nB' + C'(n_1 - n_2)}$$

Pertanto $$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = \frac{(B'-C')n_2^2}{[nB' + C'(n_1-n_2)]^2} = \frac{(B'-C')x_2^2}{[B' - C'(2x_2-1)]^2}$$

Similmente si trova:

$$\ln \gamma_2 = \frac{(B'+C')x_1^2}{[B' + C'(2x_1-1)]^2}$$

Queste sono le equazioni di van Laar. Facendo le sostituzioni

$$A'_{12} = \frac{1}{B' - C'} \qquad A'_{21} = \frac{1}{B' + C'}$$

si può scrivere anche:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}x_2^2}{\left[1 + \left(\frac{A'_{12}}{A'_{21}} - 1\right)x_1\right]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}x_1^2}{\left[1 + \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} - 1\right)x_2\right]^2} \qquad (2)$$

Le costanti A_{12} ed A_{21} (o A'_{12} ed A'_{21}) sono rispettivamente uguali a $\ln \gamma_1^\infty$ e a $\ln \gamma_2^\infty$, i logaritmi dei valori dei coefficienti di attività a diluizione infinita. Pertanto si ha già una base di confronto delle (*1*) e (*2*) ponendo

$$A_{12} = A'_{12} \qquad \text{e} \qquad A_{21} = A'_{21}$$

o anche

$$A_{12} = A'_{12} \qquad \text{e} \qquad A_{21}/A_{12} = A'_{21}/A'_{12}$$

Usando la seconda coppia di equazioni, illustreremo il comportamento delle equazioni di Margules e di van Laar, specificando i seguenti valori:

$$A_{12} = A'_{12} = 0{,}5 \quad \text{(fissato)}$$

$$A_{21}/A_{12} = A'_{21}/A'_{12} = 1{,}0;\ 1{,}5;\ 2{,}0;\ 2{,}5 \quad \text{(quattro casi)}$$

In ciascun caso le equazioni di Margules e di van Laar forniscono gli stessi valori limite dei coefficienti di attività per $x_1 = 0$ e per $x_1 = 1$, ma i valori intermedi dipenderanno dalla forma dell'equazione. I risultati ottenuti utilizzando l'equazione di Margules (*1*) sono indicati nella fig. 7-27 e quelli ottenuti utilizzando l'equazione di van Laar (*2*) nella fig. 7-28. Quando $A_{21}/A_{12} = A'_{21}/A'_{12} = 1$, i due sistemi di

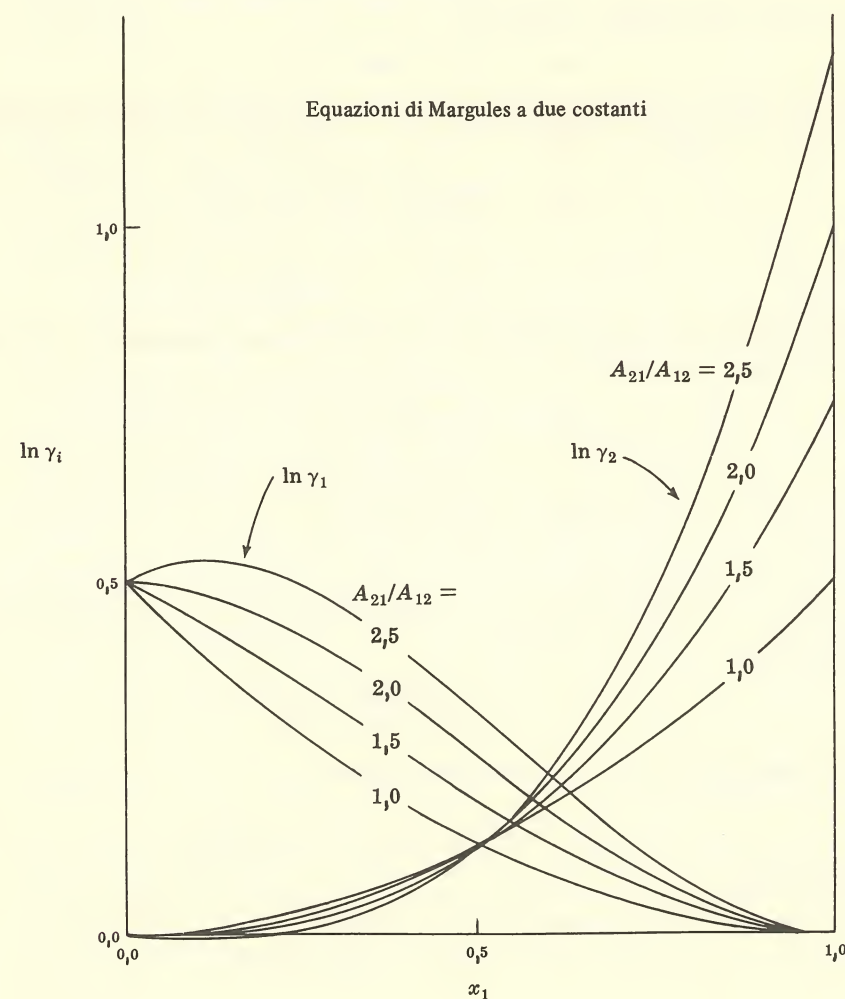



Fig. 7-27

equazioni (*1*) e (*2*) diventano identici e si riducono alle equazioni simmetriche (*7.96a*) e (*7.96b*) con $B = 0{,}5$. Comunque, all'aumentare del rapporto $A_{21}/A_{12} = A'_{21}/A'_{12}$ le differenze fra i sistemi di equazioni diventano notevoli. In particolare, le curve di $\ln \gamma_2$ fornite dall'equazione di van Laar tendono ai loro valori limite per $x_1 = 1$ con pendenza superiore a quella delle curve di $\ln \gamma_2$ fornite dall'equazione di Margules. D'altra parte, le curve di $\ln \gamma_1$ fornite dall'equazione di Margules mostrano una dipendenza dal valore di $A_{21}/A_{12} = A'_{21}/A'_{12}$ molto maggiore di quella delle corrispondenti curve fornite dall'equazione di van Laar. Infatti, come risulta dalla fig. 7-27, le curve di $\ln \gamma_1$ fornite dall'equazione di Margules mostrano un massimo (con un corrispondente minimo per la curva di $\ln \gamma_2$) per valori di $A_{21}/A_{12} > 2$.

Le equazioni di Margules e di van Laar vengono utilizzate per correlare i dati sperimentali dei coefficienti di attività e le differenti caratteristiche delle due equazioni permettono di tener conto di un'ampia gamma di situazioni sperimentali.

7.9. Determinare delle espressioni per la dipendenza del coefficiente B della (*7.93*) dalla temperatura per soluzioni per le quali valgono rispettivamente le (*a*) $H^E = 0$ e (*b*) $S^E = 0$.

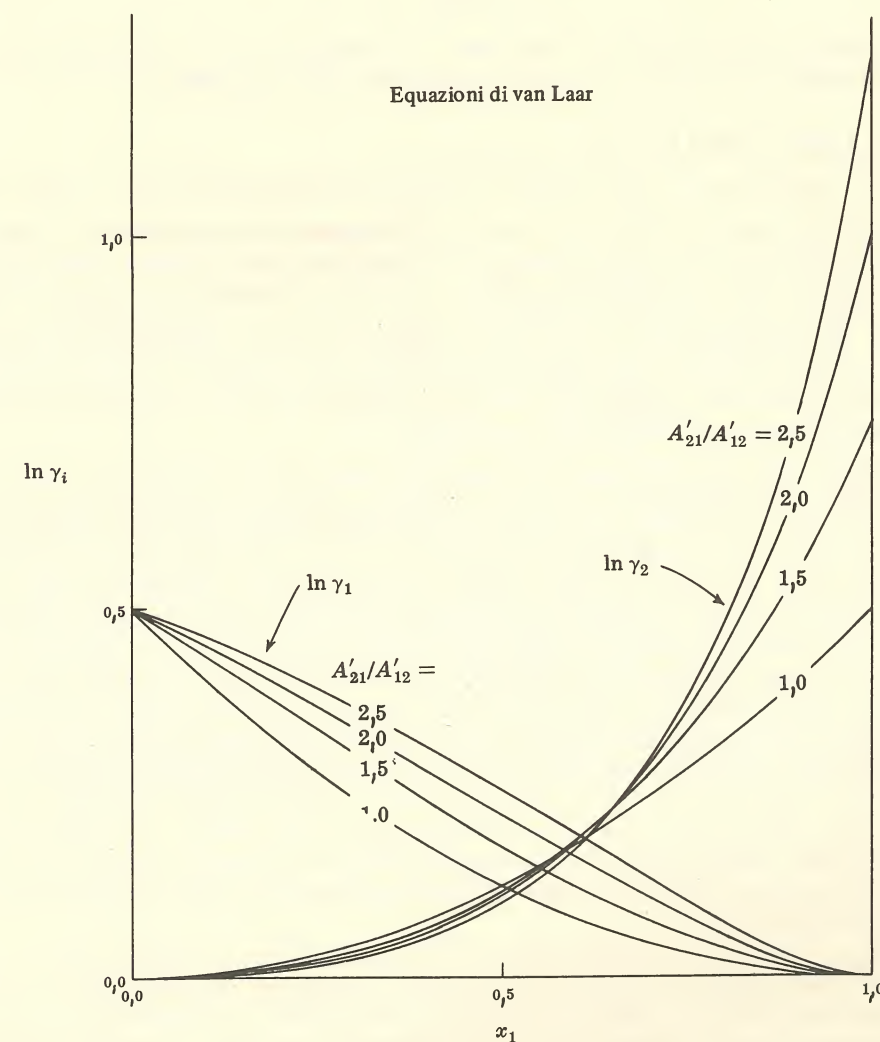



Fig. 7-28

(*a*) Per la (*7.94*) e per l'enunciato del problema

$$-x_1x_2T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P = \frac{H^E}{RT} = 0 \quad \text{ovvero} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P = 0$$

Pertanto B *non dipende* dalla temperatura. Le soluzioni per le quali $H^E = 0$ sono dette *atermiche*.

(*b*) Per la (*7.95*) e per l'enunciato del problema

$$-x_1x_2\left\{B + \left[\frac{\partial B}{\partial(\ln T)}\right]_P\right\} = \frac{S^E}{R} = 0 \quad \text{ovvero} \quad \left[\frac{\partial(\ln B)}{\partial(\ln T)}\right]_P = -1$$

Integrando questa equazione, si ottiene

$$B = \frac{\beta}{RT} \qquad (1)$$

dove il coefficiente β è funzione della sola P ed è stato definito in modo tale da avere le dimensioni di un'(energia)/(mole). Secondo la (*1*), B è inversamente proporzionale a T. L'espressione corrispondente di G^E, (*7.93*), diventa allora

$$G^E = \beta x_1 x_2 \qquad (2)$$

Le soluzioni per le quali S^E e V^E sono nulle si dicono *regolari*; per tali soluzioni β è una costante indipendente da T e da P e G^E diviene funzione della sola composizione.

CALCOLI DEGLI EQUILIBRI DI FASE (paragrafi 7.6 e 7.7)

7.10. Discutere i diagrammi T-x per sistemi liquido-solido mostrati nella fig. 7-29(*a*), (*b*) e (*c*).

(*a*) Questo diagramma si riferisce a un sistema i cui componenti formano una serie continua di *soluzioni solide* omogenee. Le caratteristiche di tali diagrammi sono analoghe a quelle dei diagrammi T-x liquido-vapore del tipo indicato in fig. 7-12. Pertanto le miscele le cui coordinate nel piano T-x cadono sopra la curva di solidificazione *ACD* sono soluzioni liquide omogenee e similmente stati che si trovano sotto la curva di fusione *ABD* sono soluzioni solide. Soluzioni liquide e solide in equilibrio tra di loro sono collegate mediante segmenti connodali. Esempi di coppie di composti con questo tipo di diagramma di equilibrio solido-liquido sono: azoto-ossido di carbonio, cloruro d'argento-cloruro di sodio, rame-nichel.

(*b*) La fig. 7-29(*b*) rappresenta un sistema con un eutettico, mentre i componenti puri sono del tutto insolubili nella fase solida. Questo tipo di diagramma è un caso limite del diagramma indicato in fig. 7-18 per cui si ha parziale solubilità nella fase solida. Pertanto, nella fig. 7-29(*b*), le regioni *AECA* e *BEDB* sono regioni bifase liquido-solido. In *AECA* si ha equilibrio tra miscele liquide di composizione data della curva *AE* e cristalli del componente 2 puro allo stato solido, mentre in *BEDB* si ha equilibrio tra miscele liquide di composizione data dalla curva *BE* e cristalli del componente 1 puro allo stato solido. Al di sotto della linea di fusione *CED*, il solido puro 1 è in equilibrio con il solido puro 2. L'insolubilità *completa* solido-solido è un'idealizzazione che non è mai verificata per i sistemi reali; alcuni sistemi tuttavia si avvicinano a tale comportamento.

(*c*) La figura 7-29(*c*) rappresenta un sistema in cui si forma nella fase solida una terza specie chimica rappresentata dalla linea verticale *DFEK* e in cui tutte le specie sono completamente insolubili allo stato solido. Se la coordinata che indica la composizione è la frazione molare, la formula chimica del composto può essere determinata direttamente dal valore di x_1 in corrispondenza della linea *DFEK*. Nel caso presente, il composto si trova ad una frazione molare pari a 0,5, sicché la formula chimica è MN (o un multiplo di MN, per esempio M_lN_l), dove M ed N rappresentano le specie chimiche 1 e 2.

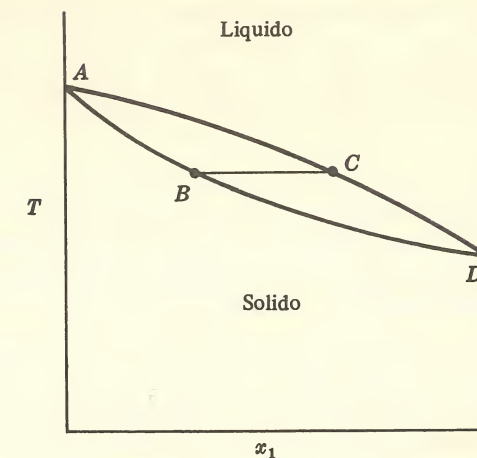
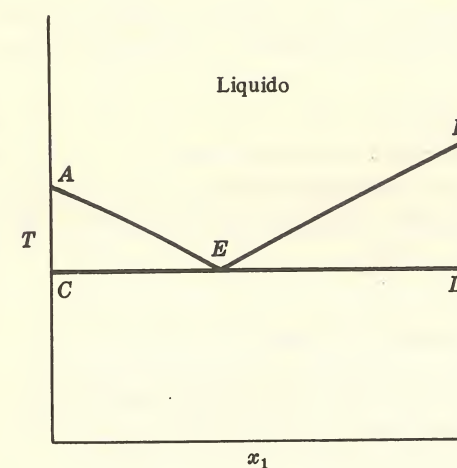
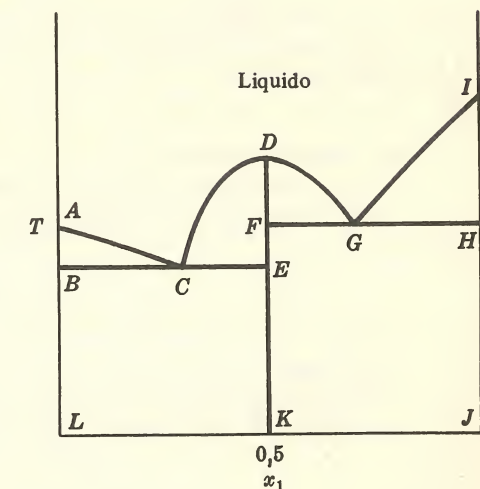
La figura 7-29(*c*) può essere considerata una combinazione di due diagrammi del tipo di fig. 7-29(*b*) posti uno accanto all'altro, in cui le proprietà delle due metà del diagramma (a sinistra e a destra di *DFEK*) sono separatamente simili a quelle della fig. 7-29(*b*). Pertanto i punti *C* e *G* rappresentano rispettivamente miscele eutettiche di N (componente 2) con MN e di M (componente 1) con MN. A causa della formazione del composto intermedio, non si può avere coesistenza di M e di N puri allo stato solido come fasi all'equilibrio; nell'area *BCEKLB*, N puro allo stato solido è in equilibrio con MN solido, mentre M puro allo stato solido coesiste con MN solido nell'area *EFGHJKE*. Come per la fig. 7-29(*b*), anche la fig. 7-29(*c*) rappresenta un tipo di comportamento limite che è soltanto approssimato dai sistemi reali.

(*a*)

(*b*)

(*c*)

Fig. 7-29

7.11. Per il sistema isopropanolo(1)-benzolo(2) valgono i seguenti dati sperimentali per il relativo equilibrio liquido-vapore [Brown, I,, *Aust. J. Chem.*, *9*, 364 (1956)]:

x_1	y_1	P(mm Hg)	x_1	y_1	P(mm Hg)
0,0000	0,0000	223,74	0,5504	0,3692	264,92
0,0472	0,1467	252,50	0,6198	0,3951	259,35
0,0980	0,2066	264,13	0,7096	0,4378	247,70
0,2047	0,2663	272,06	0,8073	0,5107	227,14
0,2960	0,2953	273,40	0,9120	0,6658	189,28
0,3862	0,3211	272,22	0,9655	0,8252	159,80
0,4753	0,3463	269,49	1,0000	1,0000	136,05

(*a*) Tracciare le curve di rugiada e di ebollizione in funzione della frazione molare dell'isopropanolo. Calcolare e tracciare in funzione di x_1 sullo stesso diagramma le curve delle pressioni parziali della fase vapore P_1 e P_2. Confrontare tali curve con le curve di ebollizione e di pressione parziale fornite dalla legge di Raoult.

(*b*) Ricavare valori di $\ln \gamma_1$ e di $\ln \gamma_2$ dai dati e rappresentarli graficamente in funzione di x_1. Rappresentare sullo stesso grafico la curva di G^E/x_1x_2RT e riportare per confronto la curva di G^E/x_1x_2RT che si otterrebbe dall'equazione di Margules a due costanti (v. problema 7.8) se le costanti venissero ricavate dai coefficienti di attività determinati sperimentalmente a diluizione infinita.

(*a*) Le curve di rugiada ($P - y_1$) e di ebollizione ($P - x_1$) sono riportate in fig. 7-30; la curva di ebollizione corrispondente ricavata dalla legge di Raoult è data dalla retta $P - x_1$ (RL). Questo sistema mostra deviazioni positive dalla legge di Raoult abbastanza grandi da fornire un azeotropo a pressione massima in corrispondenza di circa $x_1 = 0{,}29$ e $P = 273{,}5$(mm Hg).

Si possono calcolare valori delle pressioni parziali dai dati forniti ricorrendo alla definizione $P_i = y_i \cdot P$; tali valori sono indicati come curve P_1 e P_2. Le curve corrispondenti ricavate dalla legge di Raoult sono le rette P_1(RL) e P_2(RL).

(*b*) Per le basse pressioni, considerate, l'equazione approssimata (*7.101*) è del tutto sufficiente per la descrizione dell'equilibrio liquido-vapore del sistema. Risolvendo rispetto a γ_i e passando ai logaritmi, si ottiene:

$$\ln \gamma_i = \ln\left(\frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}\right) \qquad (1)$$

L'equazione (*1*) viene usata per ricavare dai dati forniti i valori di $\ln \gamma_1$ e di $\ln \gamma_2$ per la fase liquida. Il valore di G^E/x_1x_2RT corrispondente a ciascuna di tali coppie di valori di $\ln \gamma_i$ si ricava dalla

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2} + \frac{\ln \gamma_2}{x_1} \qquad (2)$$

che si può ricavare scrivendo la (*7.86*) per un sistema binario e dividendo il risultato per x_1x_2.

Applichiamo queste equazioni ai dati corrispondenti a $x_1 = 0{,}4753$. Le tensioni di vapore dei componenti puri sono uguali alle pressioni totali a $x_1 = 0{,}0$ e $x_1 = 1{,}0$; pertanto, $P_1^{sat} = 136{,}05$ (mm Hg) e $P_2^{sat} = 223{,}74$(mm Hg). L'equazione (*1*) fornisce pertanto:

$$\ln \gamma_1 = \ln\left(\frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}}\right) = \ln\left(\frac{0{,}3463 \times 269{,}49}{0{,}4753 \times 136{,}05}\right) = 0{,}3669$$

Similmente $\qquad \ln \gamma_2 = 0{,}4059$

Sostituendo questi valori nella (*2*), si ottiene il corrispondente valore di G^E/x_1x_2RT:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{0{,}3669}{1 - 0{,}4753} + \frac{0{,}4059}{0{,}4753} = 1{,}553$$

Le curve complete di $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ e G^E/x_1x_2RT sono rappresentate in fig. 7-31. Si può dimostrare che i valori limite di G^E/x_1x_2RT per $x_1 \to 0$ e $x_1 \to 1$ sono uguali a $\ln \gamma_1^\infty$ e $\ln \gamma_2^\infty$, rispettivamente. Per estrapolazione noi troviamo così che $\ln \gamma_1^\infty = 2{,}18$ e $\ln \gamma_2^\infty = 1{,}44$. Le curve di $\ln \gamma_i$, che sono più difficili da estrapolare, vengono così tracciate in modo da fornire queste intercette.

Secondo i risultati del problema 7.8, l'equazione di Margules fornisce:

$$G^E/x_1x_2RT = A_{12} + (A_{21} - A_{12})x_1$$

dove A_{12} e A_{21} sono le intersezioni della curva di G^E/x_1x_2RT con l'asse verticale in corrispondenza di $x_1 = 0$ e di $x_1 = 1$. Ponendo tali intercette uguali ai valori sperimentali di $\ln \gamma_1^\infty$ e di $\ln \gamma_2^\infty$ rispettivamente, si ottiene la retta tratteggiata indicata in fig. 7-31. Evidentemente l'equazione di Margules a due costanti non può rappresentare accuratamente i coefficienti d'attività per la fase liquida di questo sistema; infatti, anche se si scegliessero per A_{21} e per A_{12} altri valori, si otterrebbe sempre una retta per la curva G^E/x_1x_2RT.

Frazione molare dell'isopropanolo

Fig. 7-30

Frazione molare dell'isopropanolo

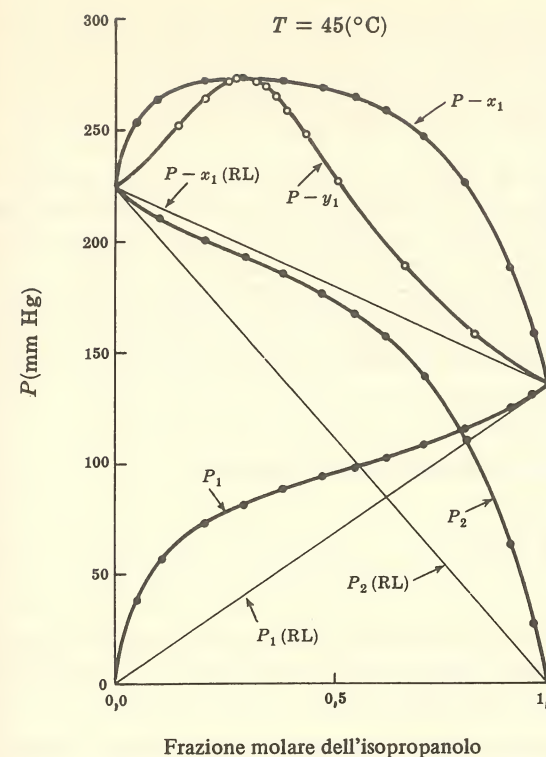
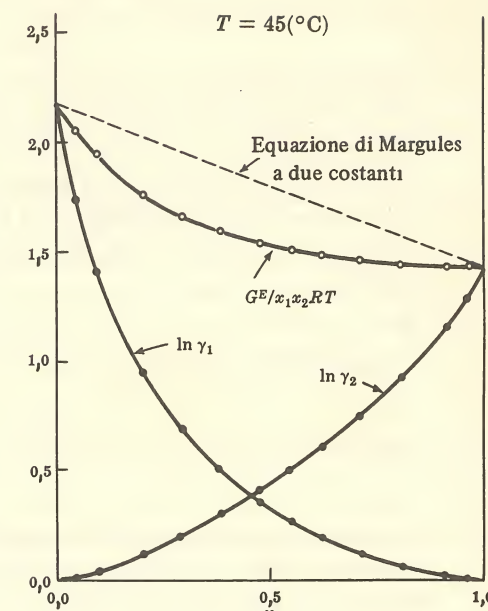



Fig. 7-31

7.12. Ricavare le equazioni che descrivono il comportamento dell'equilibrio liquido-vapore per un sistema binario i cui componenti siano completamente immiscibili nella fase liquida. Rifarsi alla relazione approssimata di equilibrio liquido-vapore (*7.101*).

Si può facilitare la risoluzione del problema considerando il diagramma Tx del sistema, indicato in fig. 7-32. Confrontandolo con la fig. 7-29(*b*), si vede che questo sistema è l'analogo liquido-vapore dei sistemi liquido-solido in cui le fasi solide siano immiscibili e per i quali ci sia un eutettico.

Le temperature T_2 e T_1 sono i punti di ebollizione alla pressione P dei componenti 2 e 1 puri. Ci sono due regioni distinte di equilibrio liquido-vapore.

Nell'area *AECA* (regione I), le miscele di vapore di composizione data dalla curva *AE* sono in equilibrio con 2 puro allo stato liquido.

Nell'area *BEDB* (regione II) abbiamo l'equilibrio tra miscele di vapore, di composizione data da *BE*, e il componente puro 1 allo stato liquido.

Alla temperatura T^{az} il valore di composizione y_1^{az} è in equilibrio con due fasi liquide, costituite rispettivamente dal componente puro 2 e dal componente puro 1. Il punto singolare *E* rappresenta un *azeotropo eterogeno*, l'analogo liquido-vapore di un eutettico liquido-solido.

Frazione molare del componente 1

Fig. 7-32

Per l'equilibrio liquido-vapore nella regione I, la (*7.101*) scritta per il componente 2 diventa $y_2P = x_2\gamma_2P_2^{sat}$. Ma $x_2 = 1{,}0$ e pertanto $\gamma_2 = 1{,}0$ nella regione I (per la scelta degli stati standard ci riferiamo alla regola di Lewis e Randall).

Pertanto, per la regione I, si ottiene:

$$y_2(\text{I}) = \frac{P_2^{sat}}{P} \qquad y_1(\text{I}) = 1 - \frac{P_2^{sat}}{P} \qquad (1)$$

Per l'equilibrio liquido-vapore nella regione II, la (*7.101*) scritta per il componente 1 diventa $y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$. Ma $x_1 = 1{,}0$ e $\gamma_1 = 1{,}0$ e pertanto si ottiene:

$$y_1(\text{II}) = \frac{P_1^{sat}}{P} \qquad y_2(\text{II}) = 1 - \frac{P_1^{sat}}{P} \tag{2}$$

Entrambe le equazioni (*1*) rappresentano la curva di rugiada AE; similmente entrambe le equazioni (*2*) rappresentano la curva di rugiada BE. Queste equazioni costituiscono la base per l'affermazione assai frequente secondo cui i componenti liquidi di tali sistemi "esercitano la loro propria tensione di vapore". Così, la pressione parziale $P_2 (\equiv y_2 P)$ di 2 nella regione I è data dalla (*1*) come $P_2(\text{I}) = P_2^{sat}$. Similmente, la pressione parziale $P_1 (\equiv y_1 P)$ di 1 nella regione II è data dalla (*2*) come $P_1(\text{II}) = P_1^{sat}$. Le due curve di rugiada convergono in E e pertanto in questo punto $y_1(\text{I}) = y_1(\text{II})$ o $y_2(\text{I}) = y_2(\text{II})$. Combinando così la (*1*) con la (*2*), si ottiene, dopo avere riordinato, la seguente equazione implicita per T^{az}:

$$P = P_1^{sat} + P_2^{sat} \tag{3}$$

La composizione azeotropica y_1^{az} si trova sostituendo la (*3*) nella (*1*) e nella (*2*):

$$y_1^{az} = \frac{P_1^{sat}}{P_1^{sat} + P_2^{sat}} \tag{4}$$

7.13. (*a*) Ricavare le equazioni che determinano le condizioni di equilibrio per sistemi binari liquido-liquido. (*b*) Determinare l'equazione della curva di solubilità di un sistema liquido binario per il quale l'espressione di G^E sia data dalla (*7.93*).

(*a*) Indichiamo le due fasi liquide mediante gli apici α e β. L'equazione (*7.46*), scritta per i due componenti 1 e 2, dà: $\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta$ ed $\hat{f}_2^\alpha = \hat{f}_2^\beta$. Introducendo al posto delle $\hat{f}_i$ i coefficienti di attività mediante la (*7.85*), si ottiene:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \tag{1}$$

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha = x_2^\beta \gamma_2^\beta \tag{2}$$

dove si è supposto che $(f_i^\circ)^\alpha = (f_i^\circ)^\beta$, cioè che γ_i^α e γ_i^β per un determinato componente si riferiscano allo stesso stato standard.

Le γ_i sono funzioni di T, di P e della composizione; pertanto, per T e P fissati, la (*1*) e la (*2*) costituiscono due equazioni nelle due incognite x_1^α, x_1^β (o x_2^α e x_2^β). La curva di solubilità è la curva determinata dall'insieme dei valori di x_1^α, x_1^β e T (o dei valori di x_2^α, x_2^β e T) che soddisfano sia la (*1*) sia la (*2*) per ogni assegnata pressione P.

(*b*) Le equazioni (*1*) e (*2*) possono essere scritte in forme alternative che sono più convenienti per le applicazioni. Così, passando ai logaritmi e riordinando, si ottiene

$$\ln\left(\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta}\right) = \ln\gamma_1^\beta - \ln\gamma_1^\alpha \tag{3}$$

$$\ln\left(\frac{1 - x_1^\alpha}{1 - x_1^\beta}\right) = \ln\gamma_2^\beta - \ln\gamma_2^\alpha \tag{4}$$

Espressioni di $\ln\gamma_i$ che soddisfino alla (*7.93*) sono fornite dalle (*7.96a*) e (*7.96b*) dell'esempio 7.8. Applicate ai componenti 1 e 2 nelle fasi α e β, esse forniscono le seguenti espressioni:

$$\ln\gamma_1^\beta - \ln\gamma_1^\alpha = B(x_1^\beta - x_1^\alpha)[(x_1^\beta - 1) + (x_1^\alpha - 1)] \tag{5}$$

$$\ln\gamma_2^\beta - \ln\gamma_2^\alpha = B(x_1^\beta - x_1^\alpha)(x_1^\alpha + x_1^\beta) \tag{6}$$

Sostituendo la (*5*) nella (*3*), e la (*6*) nella (*4*) ed eliminando B dalle equazioni risultanti, si ottiene:

$$(x_1^\alpha + x_1^\beta)\ln\left(\frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta}\right) = [(1 - x_1^\beta) + (1 - x_1^\alpha)]\ln\left(\frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha}\right) \tag{7}$$

L'equazione (*7*) è soddisfatta da tutte le coppie (x_1^α, x_1^β) per le quali

$$x_1^\beta = 1 - x_1^\alpha \tag{8}$$

Ciò richiede che la curva di solubilità sia simmetrica rispetto a $x_1 = 1/2$. L'equazione della curva viene determinata combinando le (*3*), (*5*) ed (*8*). Il risultato è

$$\ln\left(\frac{x_1^\alpha}{1 - x_1^\alpha}\right) = B(2x_1^\alpha - 1) \tag{9}$$

Dalla (*8*) e dalla (*9*) si possono ricavare valori numerici delle solubilità x_1^α e x_1^β per determinati valori di T e P, se B è un'assegnata funzione di T e P.

7.14. Per il sistema binario completamente miscibile benzolo(1)-cloroformio(2), i valori delle costanti di equilibrio liquido-vapore a 70(°C) e 1(atm) sono: $K_1 = 0{,}719$, $K_2 = 1{,}31$. Calcolare le composizioni di equilibrio della fase liquida e della fase vapore e la frazione del sistema complessivo che risulta liquida per una composizione del sistema complessivo pari ad (*a*) 40% di benzolo (in termini molari), (*b*) 50% di benzolo (in termini molari).

La somma delle frazioni molari dei componenti 1 e 2 deve essere uno in ciascuna fase

$$x_1 + x_2 = 1 \qquad y_1 + y_2 = 1$$

Eliminando formalmente y_1 e y_2, introducendo al loro posto x_1 e x_2 mediante la definizione (*7.112*), si trasforma la seconda equazione in $K_1 x_1 + K_2 x_2 = 1$ che, combinata con la prima equazione, fornisce:

$$x_1 = \frac{K_2 - 1}{K_2 - K_1} \tag{1}$$

o anche, dato che $y_1 = K_1 x_1$,

$$y_1 = K_1 \frac{K_2 - 1}{K_2 - K_1} \tag{2}$$

Per determinate T e P, esiste, per un sistema binario a due fasi, un solo possibile insieme di composizioni di equilibrio, e quindi un solo possibile insieme di valori per le costanti di equilibrio. Pertanto, le composizioni di equilibrio (*se* esistono effettivamente due fasi) non dipendono dalla composizione del sistema complessivo per assegnati valori di T e di P. Ciò è confermato dal fatto che la (*1*) e la (*2*) non contengono le composizioni totali z_1 e z_2. Pertanto, sia nel caso (*a*) sia nel caso (*b*), si ottiene:

$$x_1 = \frac{1{,}31 - 1}{1{,}31 - 0{,}719} = 0{,}525 \qquad x_2 = 1 - x_1 = 0{,}475$$

$$y_1 = (0{,}719)(0{,}525) = 0{,}377 \qquad y_2 = 1 - y_1 = 0{,}623$$

Sebbene L (la frazione del sistema che è allo stato liquido) possa essere calcolata applicando l'equazione generale (*7.114*), è più semplice, per sistema binario, usare direttamente per tale calcolo l'equazione di bilancio materiale. Pertanto, riferendosi a un sistema complessivo di 1 mole, si può scrivere: $x_1 L + y_1(1 - L) = z_1$. Sostituendo in essa x_1 e y_1 ricavate dalla (*1*) e dalla (*2*) e risolvendo rispetto ad L, si ottiene

$$L = \frac{z_1}{K_2 - 1} + \frac{z_1 - K_1}{1 - K_1} \tag{3}$$

Facendo uso dei dati, si ottiene, per il caso (*a*)

$$L = \frac{0{,}40}{1{,}31 - 1} + \frac{0{,}40 - 0{,}719}{1 - 0{,}719} = 0{,}155$$

e per il caso (*b*) $\qquad L = 0{,}834.$

Pertanto, sebbene le composizioni di equilibrio per un sistema binario, quali si ricavano da un calcolo di flash, non dipendano dalla composizione dell'alimentazione, le quantità relative di liquido e di vapore formate dipendano da essa.

CALCOLI SULLE REAZIONI CHIMICHE (paragrafi 7.8 e 7.9)

7.15. La singola reazione chimica indipendente $0 = \sum_i \nu_i X_i(\text{p})$ deve essere realizzata in un reattore a flusso stazionario. Tutte le specie chimiche presenti sia nell'alimentazione sia

nei prodotti in uscita sono nei loro stati standard alla stessa temperatura T. Ricavare una espressione per il flusso di calore $\dot{Q}$ da fornire al reattore chimico.

Si può applicare l'equazione (*6.9*). Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale e supponendo che non vi sia alcun lavoro esterno netto, si ottiene

$$\dot{Q} = \dot{n}_P H_P - \dot{n}_F H_F \qquad (1)$$

dove $\dot{n}_P$ è la portata molare totale del prodotto, $\dot{n}_F$ è la portata molare totale dell'alimentazione, H_P è l'entalpia molare dei prodotti ed H_F è l'entalpia molare dell'alimentazione.

Tutte le specie chimiche sono nei loro stati standard e perciò

$$H_P = \sum_i (z_i)_P H_i^\circ \qquad (2)$$

$$H_F = \sum_i (z_i)_F H_i^\circ \qquad (3)$$

dove $(z_i)_P$ è la frazione molare complessiva della specie i nel prodotto, $(z_i)_F$ è la frazione molare complessiva di i nell'alimentazione ed H_i° è l'entalpia di i allo stato standard. Le equazioni (*2*) e (*3*) sono valide quando ciascuna specie i entra nel reattore e ne esce nel suo stato standard e cioè come *componente puro*. Comunque esse sono ancora valide per miscele di gas perfetti, poiché lo stato di gas perfetto puro a 1(atm) è uno stato standard e poiché per i gas perfetti non si ha né una dipendenza dell'entalpia della pressione né una entalpia di mescolamento.

Combinando le (*1*), (*2*) e (*3*), si ottiene:

$$\dot{Q} = \sum_i [(\dot{n}_i)_P - (\dot{n}_i)_F] H_i^\circ \qquad (4)$$

dove $(\dot{n}_i)_P$ ed $(\dot{n}_i)_F$ sono rispettivamente le portate molari nel prodotto e nell'alimentazione del componente i. Tali portate sono comunque indipendenti, ma sono collegate, tramite la stechiometria della reazione, alla velocità di conversione, misurata dalla derivata rispetto al tempo $\dot{\epsilon}$ della coordinata di reazione o grado di avanzamento ϵ. La relazione richiesta si ottiene dalla (*7.125*) sostituendo formalmente n_i con $(\dot{n}_i)_P$, n_{i_0} con $(\dot{n}_i)_F$ ed ϵ con $\dot{\epsilon}$:

$$(\dot{n}_i)_P = (\dot{n}_i)_F + \nu_i \dot{\epsilon} \qquad (5)$$

Introducendo la (*5*) nella (*4*), si ottiene

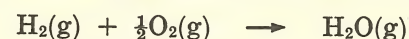
$$\dot{Q} = \sum_i \nu_i \dot{\epsilon} H_i^\circ = \left(\sum_i \nu_i H_i^\circ\right)\dot{\epsilon}$$

ovvero

$$\dot{Q} = \Delta H^\circ \dot{\epsilon} \qquad (6)$$

dove, in base alla (*7.135*), $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ$. L'equazione (*6*) afferma che $\dot{Q}$, per il processo indicato, è proporzionale alla variazione di entalpia standard della reazione. Quest'espressione è la base di molti calcoli di "calori di reazione" isotermici nell'ingegneria dei reattori chimici.

7.16. Una (g mole)/(min) di gas idrogeno deve essere completamente ossidata a vapor acqueo mediante combustione con la quantità teorica d'aria in un reattore adiabatico. L'idrogeno e l'aria entrano nel reattore come gas perfetti a 1(atm) e 300(K) e i prodotti lasciano il reattore sotto forma di un miscuglio di gas perfetti a 1(atm) e ad una temperatura più elevata. Valutare tale temperatura dei prodotti. Per la reazione

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$

$\Delta H^\circ = -57.804$(cal)/(g mole) a 300(K). Le espressioni di C_P° per H_2O(g) e per N_2(g) [C_P° in (cal)/(g mole)(K), T in (K)] sono

$$C_P^\circ(H_2O) = 7{,}17 + 2{,}56 \times 10^{-3}T \qquad C_P^\circ(N_2) = 6{,}66 + 1{,}02 \times 10^{-3}T$$

Supporre che l'aria contenga il 21% in moli di O_2 e il 79% in moli di N_2.

Trascurando le variazioni di energia cinetica e potenziale, supponendo che $\dot{W}_s = 0$, e notando che $\dot{Q} = 0$ per ipotesi, si può scrivere la (*6.9*), riferendosi alle moli, come

$$\dot{n}_P H_P(T) - \dot{n}_F H_F(300) = 0$$

dove $\dot{n}_F$ e $\dot{n}_P$ sono le portate molari dell'alimentazione e dei prodotti, $H_F(300)$ è l'entalpia molare dell'alimentazione a 300(K) ed $H_P(T)$ è l'entalpia molare dei prodotti alla temperatura incognita T. Aggiungendo e sottraendo il termine $\dot{n}_P H_P(300)$ nel primo membro di questa equazione, si ottiene

$$\dot{n}_P[H_P(T) - H_P(300)] + [\dot{n}_P H_P(300) - \dot{n}_F H_F(300)] = 0$$

Ma, in base al problema 7.15, il secondo termine tra parentesi quadre è proprio uguale ad $\dot{\epsilon}\Delta H^\circ(300)$. Inoltre, il primo termine è dato da

$$\dot{n}_P[H_P(T) - H_P(300)] = \sum (\dot{n}_i)_P \int_{300}^{T} C_{P_i}^\circ \, dT$$

$$= \int_{300}^{T} \sum (\dot{n}_i C_{P_i}^\circ)_P \, dT$$

Pertanto l'equazione da risolvere per determinare la temperatura finale è

$$\int_{300}^{T} \sum (\dot{n}_i C_{P_i})_P \, dT + \dot{\epsilon}\Delta H^\circ(300) = 0 \qquad (1)$$

Si devono ora determinare le quantità $(\dot{n}_i)_P$ ed $\dot{\epsilon}$. Ponendo $H_2 \equiv (1)$, $O_2 \equiv (2)$, $H_2O \equiv (3)$, e $N_2 \equiv (4)$, dall'enunciato del problema, si ha:

$$(\dot{n}_1)_F = 1\text{(g mole)/(min)} \qquad (\dot{n}_2)_F = 0{,}5\text{(g mole)/(min)}$$

$$(\dot{n}_3)_F = 0\text{(g mole)/(min)} \qquad (\dot{n}_4)_F = 0{,}5 \times \frac{79}{21} = 1{,}881\text{(g mole)/(min)}$$

I coefficienti stechiometrici delle specie sono: $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -\frac{1}{2}$, $\nu_3 = 1$, e $\nu_4 = 0$. Poiché l'idrogeno è completamente ossidato, $(\dot{n}_1)_P = 0$ e $\dot{\epsilon}$ è pari a

$$\dot{\epsilon} = \frac{(\dot{n}_1)_P - (\dot{n}_1)_F}{\nu_1} = \frac{0-1}{-1} = 1\text{(g mole)/(min)}$$

Quest'ultima equazione deriva dall'estensione della (*7.125*) ad un sistema aperto in regime permanente [si veda la (*5*) del problema 7.15]. Le portate molari delle altre specie nel prodotto sono quindi:

$$(\dot{n}_2)_P = 0\text{(g mole)/(min)} \qquad (\dot{n}_3)_P = 1\text{(g mole)/(min)} \qquad (\dot{n}_4)_P = 1{,}881\text{(g mole)/(min)}$$

Sostituendo le assegnate equazioni del calore molare e i valori numerici di $\Delta H^\circ(300)$, $(\dot{n}_3)_P$ ed $(\dot{n}_4)_P$ nella (*1*), si ottiene allora

$$\int_{300}^{T} [(1)(7{,}17 + 2{,}56 \times 10^{-3}T) + (1{,}881)(6{,}66 + 1{,}02 \times 10^{-3}T)]\, dT + (1)(-57\,804) = 0$$

che diventa, integrando e riordinando,

$$19{,}70(T - 300) + 2{,}24 \times 10^{-3}[T^2 - (300)^2] - 57\,804 = 0$$

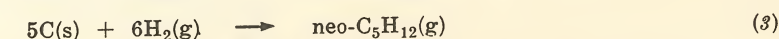
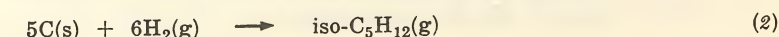
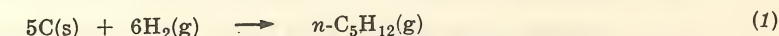
Risolvendo questa equazione rispetto a T, si ottiene la risposta cercata: $T = 2522$(K).

7.17. Valutare la composizione di equilibrio a 400(K) e 1(atm) di una miscela gassosa contenente i tre isomeri n-pentano(1), isopentano(2) e neopentano(3). I dati di formazione standard a 400(K) sono: $\Delta G_f^\circ(1) = 9600$(cal)/(g mole); $\Delta G_f^\circ(2) = 8220$(cal)/(g mole); $\Delta G_f^\circ(3) = 8990$(cal)/(g mole).

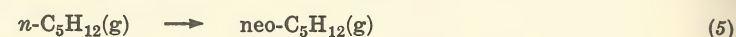
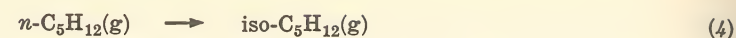
Dobbiamo innanzitutto determinare le reazioni chimiche indipendenti. Le tre reazioni di formazione sono

$$5C(s) + 6H_2(g) \longrightarrow n\text{-}C_5H_{12}(g) \qquad (1)$$

$$5C(s) + 6H_2(g) \longrightarrow \text{iso-}C_5H_{12}(g) \qquad (2)$$

$$5C(s) + 6H_2(g) \longrightarrow \text{neo-}C_5H_{12}(g) \qquad (3)$$

Eliminando C(s) e H_2(g), sottraendo l'equazione (*1*) dalla (*2*) e dalla (*3*), si ottengono *due* reazioni indipendenti:

$$n\text{-}C_5H_{12}(g) \longrightarrow \text{iso-}C_5H_{12}(g) \qquad (4)$$

$$n\text{-}C_5H_{12}(g) \longrightarrow \text{neo-}C_5H_{12}(g) \qquad (5)$$

Il calcolo degli equilibri di reazione nel caso di più di una reazione chimica indipendente può talvolta essere fatto moltò semplicemente tramite estensione diretta del metodo basato sulla (*7.152*). Ad una pressione di 1(atm), si può supporre un comportamento di gas perfetto e generalizzando l'equazione di equilibrio dei gas perfetti (*7.156*), si ottiene

$$\prod_i y_i^{\nu_{i,j}} = P^{-(\Sigma\nu)_j} K_j \qquad (j = 1, 2, \ldots, r) \qquad (6)$$

dove r è il numero di reazioni indipendenti, $\nu_{i,j}$ è il coefficiente stechiometrico di i nella reazione j-esima e $(\sum \nu)_j = \sum_i \nu_{i,j}$. Indicando con l'indice 1 la reazione (*4*) e con l'indice 2 la reazione (*5*), i coefficienti stechiometrici per questo problema sono: $\nu_{1,1} = -1$, $\nu_{2,1} = 1$, $\nu_{1,2} = -1$ e $\nu_{3,2} = 1$. Pertanto $(\sum \nu)_1 = 0$ e $(\sum \nu)_2 = 0$, e la (*6*) diventa

$$y_2 = y_1 K_1 \qquad y_3 = y_1 K_2 \qquad (7)$$

dove

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1^\circ/RT) \qquad K_2 = \exp(-\Delta G_2^\circ/RT) \qquad (8)$$

Vi sono soltanto due frazioni molari indipendenti; pertanto, per una T assegnata, la (*7*) è un sistema di due equazioni in due incognite. Le frazioni molari di equilibrio si determinano combinando la (*7*) con l'equazione $y_1 + y_2 + y_3 = 1$:

$$y_1 = 1/(1 + K_1 + K_2)$$
$$y_2 = K_1/(1 + K_1 + K_2) \qquad (9)$$
$$y_3 = K_2/(1 + K_1 + K_2)$$

I valori numerici di ΔG_1° e di ΔG_2° si determinano dai dati standard di formazione forniti nell'enunciato. In tal modo, si ha:

$$\Delta G_1^\circ = 8220 - 9600 = -1380(\text{cal})/(\text{g mole})$$
$$\Delta G_2^\circ = 8990 - 9600 = -\ 610(\text{cal})/(\text{g mole})$$

e dalla (*8*)

$$K_1 = \exp[-(-1380)/(1{,}987 \times 400)] = 5{,}676$$
$$K_2 = \exp[-(-610)/(1{,}987 \times 400)] = 2{,}154$$

Le frazioni molari di equilibrio calcolate dalla (*9*) con questi valori di K_1 e di K_2 sono

$$y_1 = 0{,}113 \qquad y_2 = 0{,}643 \qquad y_3 = 0{,}244$$

7.18. Un metodo per la produzione di acido cianidrico (HCN) consiste nella fissazione di azoto da parte dell'acetilene (C_2H_2) in fase gassosa, secondo la reazione

$$N_2(g) + C_2H_2(g) \longrightarrow 2HCN(g) \qquad (1)$$

L'alimentazione del reattore in cui ha luogo la reazione sopraindicata contiene N_2 e C_2H_2 in fase gassosa in proporzioni stechiometriche. La temperatura di reazione è controllata a 300(°C). Valutare la frazione molare massima di HCN nella corrente di prodotto, se la pressione del reattore è: (*a*) 1(atm) e (*b*) 200(atm). A 300(°C), ΔG° per la reazione è 7190(cal)/(g mole). Le proprietà fisiche dell'HCN sono: T_c = 456,7(K), P_c = 48,9(atm) e fattore acentrico ω = 0,4.

(*a*) La composizione massima di HCN sarà quella corrispondente alla conversione di equilibrio. A 1(atm) le miscele gassose si supporranno ideali e si potrà pertanto applicare la (*7.156*):

$$\prod_i y_i^{\nu_i} = P^{-\nu} K \qquad (7.156)$$

Ponendo $N_2 \equiv (1)$, $C_2H_2 \equiv (2)$, ed $HCN \equiv (3)$, dalla (*1*) si ricava: $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -1$ e $\nu_3 = 2$. Pertanto, $\nu = \Sigma \nu_i = 0$. La costante di equilibrio K si può ricavare dalla (*7.153*) e dal valore dato di ΔG°:

$$K = \exp\left[\frac{-7190}{1{,}987 \times (273 + 300)}\right] = 1{,}809 \times 10^{-3}$$

In base all'enunciato del problema, le frazioni molari iniziali y_{i_0} sono: $y_{1_0} = 0{,}5$; $y_{2_0} = 0{,}5$ e $y_{3_0} = 0{,}0$. Pertanto l'equazione di bilancio materiale (*7.155*) fornisce

$$y_1 = 0{,}5 - \xi$$
$$y_2 = 0{,}5 - \xi \qquad (2)$$
$$y_3 = 2\xi$$

Sostituendo tali relazioni nella (*7.156*) e introducendovi i valori numerici, si ha

$$\frac{\xi^2}{(0{,}5 - \xi)^2} = 4{,}523 \times 10^{-4}$$

da cui si ricava: $\xi = 0{,}0104$. Le frazioni molari di equilibrio dei prodotti in uscita si possono poi determinare dalla (*2*):

$$y_1 = 0{,}4896 \qquad y_2 = 0{,}4896 \qquad y_3 = 0{,}0208$$

La frazione molare massima di HCN a 300(°C) e 1(atm) è così 0,0208.

(*b*) A 200(atm) non è certamente valida l'ipotesi di un comportamento di gas perfetto. Tuttavia, si supporrà che le miscele gassose siano *soluzioni ideali*, per cui $\hat{\phi}_i = \phi_i$. L'equazione di equilibrio generale (*7.154*) per le reazioni in fase gassosa si semplifica allora nella

$$\prod y_i^{\nu_i} = (\prod \phi_i^{-\nu_i}) P^{-\nu} K \qquad (3)$$

Il calcolo della composizione d'equilibrio richiede pertanto valori numerici per i coefficienti di fugacità dei componenti puri ϕ_i. Questi possono essere valutati dalla correlazione generalizzata del par. 5.5 utilizzando la (*7.29*):

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1) \qquad (7.29)$$

I risultati dei calcoli sono riassunti qui sotto in forma di tabella. Le costanti fisiche per N_2 e per C_2H_2 sono tratte dall'Appendice 3; quelle di HCN erano un dato del problema.

Composto	T_c(K)	P_c(atm)	ω	T_r	P_r	B^0	B^1	ϕ
N_2	126,2	33,5	0,040	4,54	5,97	+0,065	+0,15	1,10
C_2H_2	309,5	61,6	0,190	1,85	3,25	−0,075	+0,17	0,928
HCN	456,7	48,9	0,4	1,26	4,09	−0,21	+0,05	0,540

Pertanto, $\phi_1 = 1{,}10$, $\phi_2 = 0{,}928$ e $\phi_3 = 0{,}540$. Introducendo nella (*3*) la (*2*) e i valori numerici di ν, di ν_i e di ϕ_i, si ottiene, riordinando

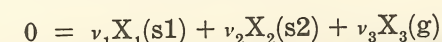
$$\frac{\xi^2}{(0{,}5 - \xi)^2} = 1{,}583 \times 10^{-3}$$

da cui si ricava: $\xi = 0{,}0192$. Le frazioni molari di equilibrio si ricavano dalla (*2*):

$$y_1 = 0{,}4808 \qquad y_2 = 0{,}4808 \qquad y_3 = 0{,}0384$$

Aumentando quindi la pressione di reazione da 1(atm) a 200(atm), la composizione di equilibrio di HCN aumenta quasi del doppio. Questo risultato è dovuto esclusivamente alla non idealità della fase gassosa e non alla stechiometria della reazione, poiché $\nu = 0$, e, per la (*7.161*), non si otterrebbe nessun effetto dovuto alla pressione sulla conversione per reazioni tra gas perfetti.

7.19. Ricavare un'espressione per la determinazione degli stati di equilibrio di un sistema in cui abbia luogo l'unica reazione indipendente:

$$0 = \nu_1 X_1(s1) + \nu_2 X_2(s2) + \nu_3 X_3(g)$$

Con le specificazioni s1 ed s2 si indica che i due composti X_1 e X_2 sono presenti come due fasi solide pure distinte.

Tutte e tre le specie sono presenti come componenti puri nelle rispettive fasi e quindi la (*7.152*) diventa

$$(f_1/f_1^\circ)^{\nu_1}(f_2/f_2^\circ)^{\nu_2}(\phi_3 P)^{\nu_3} = K \tag{1}$$

dove si sono utilizzate le relazioni $f_3^\circ = 1(\text{atm})$ ed $f_3 = \phi_3 P$ per la specie gassosa 3. Gli stati standard per i solidi *non* sono stati di fugacità unitaria, e quindi $f_i^\circ \neq 1(\text{atm})$ per $i = 1,2$. Comunque, i rapporti di fugacità dei solidi possono essere ottenuti integrando la (*7.17*) dalla pressione dello stato standard $[P^\circ = 1(\text{atm})]$ alla pressione del sistema P:

$$f_i/f_i^\circ = \exp\left[\frac{1}{RT}\int_1^P V_i\,dP\right] \qquad (i = 1,2) \tag{2}$$

dove V_i è il volume molare del solido puro e l'integrazione viene eseguita alla temperatura del sistema. Combinando la (*1*) con la (*2*), si ottiene

$$(\phi_3 P)^{\nu_3}\exp\left[\frac{1}{RT}\int_1^P (\nu_1 V_1 + \nu_2 V_2)\,dP\right] = K \tag{3}$$

Per il tipo di sistema considerato, vi sono tre fasi ($\pi = 3$), tre componenti ($m = 3$) ed una reazione chimica indipendente ($r = 1$). La regola delle fasi generalizzata (*7.151*) dà quindi $F = 1$. Pertanto, vi è un solo grado di libertà per il sistema. Ciò è in accordo con la (*3*), che mostra che la pressione di equilibrio è determinata specificando la temperatura di equilibrio. Il composto presente nella fase gassosa (specie 3) è invariabilmente un *prodotto* ($\nu_3 > 0$) per questo tipo di reazione, per cui le pressioni di equilibrio definite dalla (*3*) vengono chiamate *tensioni di decomposizione* (si veda il problema 7.35).

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

TERMODINAMICA DELLE SOLUZIONI (paragrafi 7.1-7.5)

7.20. (*a*) Mostrare che la "massa molare parziale" di un componente in soluzione è uguale al peso molecolare del componente. (*b*) Scrivere la (*7.7*) per i componenti di una soluzione ternaria.

Risp. (*b*)

$$\bar{M}_1 = M - x_2(\partial M/\partial x_2)_{T,P,x_3} - x_3(\partial M/\partial x_3)_{T,P,x_2}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1(\partial M/\partial x_1)_{T,P,x_3} - x_3(\partial M/\partial x_3)_{T,P,x_1}$$

$$\bar{M}_3 = M - x_1(\partial M/\partial x_1)_{T,P,x_2} - x_2(\partial M/\partial x_2)_{T,P,x_1}$$

7.21. A 30(°C) e 1(atm) i dati volumetrici per miscele liquide di benzolo(*b*) e cicloesano(*c*) sono rappresentati dalla semplice espressione quadratica $V = 109{,}4 - 16{,}8\,x_b - 2{,}64\,x_b^2$, dove x_b è la frazione molare del benzolo e V è espresso nelle unità $(\text{cm})^3/(\text{g mole})$. Ricavare le espressioni di $\bar{V}_b$, $\bar{V}_c$ e ΔV (per stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall) a 30(°C) e 1(atm).

Risp. $\bar{V}_b = 92{,}6 - 5{,}28\,x_b + 2{,}64\,x_b^2$, $\quad \bar{V}_c = 109{,}4 + 2{,}64\,x_b^2$, $\quad \Delta V = 2{,}64\,x_b x_c$

7.22. La seguente coppia di equazioni è stata proposta per rappresentare i valori del volume molare parziale per sistemi binari semplici a T e P costanti:

$$\bar{V}_1 - V_1 = a + (b-a)x_1 - bx_1^2$$

$$\bar{V}_2 - V_2 = a + (b-a)x_2 - bx_2^2$$

dove a e b sono funzioni delle sole P e T, e V_1 e V_2 sono i volumi molari dei componenti puri. Tali equazioni sono termodinamicamente valide? (*Suggerimento*: si veda il problema 7.2.)

Risp. No. Sebbene le equazioni forniscano $\bar{V}_1 = V_1$ e $\bar{V}_2 = V_2$ per $x_1 = 1$ e $x_2 = 1$, ed inoltre soddisfino al criterio delle aree per la consistenza termodinamica [equazioni (*9*) o (*10*) del problema 7.2], esse *non* soddisfano al criterio della pendenza [equazioni (*7*) od (*8*) del problema 7.2]. I valori forniti da tali equazioni non sarebbero termodinamicamente consistenti e perciò non sono corretti.

7.23. I dati relativi a proprietà termodinamiche di componenti in soluzione vengono talvolta riportati come "proprietà molari apparenti". Per un sistema binario di componenti 1 e 2, la proprietà molare apparente $\mathcal{M}_1$ del componente 1 è definita dalla

$$\mathcal{M}_1 = \frac{M - x_2 M_2}{x_1}$$

dove x è la frazione molare, M la proprietà molare della miscela ed M_2 è la proprietà molare del componente 2 puro alle T e P della soluzione.

(*a*) Ricavare le equazioni per la determinazione delle grandezze molari parziali $\bar{M}_1$ ed $\bar{M}_2$ dalla conoscenza di $\mathcal{M}_1$ in funzione di x_1 a T e P costanti. Le equazioni devono comprendere solo le grandezze x_1, M_2, $\mathcal{M}_1$, e $d\mathcal{M}_1/dx_1$.

(*b*) Ottenere delle espressioni per i casi limite $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$.

Risp. (*a*) $\bar{M}_1 = \mathcal{M}_1 + x_1(1-x_1)\dfrac{d\mathcal{M}_1}{dx_1}$, $\quad \bar{M}_2 = M_2 - x_1^2\dfrac{d\mathcal{M}_1}{dx_1}$

(*b*) Per $x_1 = 0$, $\bar{M}_1^\infty = \mathcal{M}_1^\infty$; per $x_1 = 1$, $\bar{M}_2^\infty = M_2 - \left(\dfrac{d\mathcal{M}_1}{dx_1}\right)_{x_1=1}$

7.24. Una miscela ternaria di gas contiene A nella percentuale molare del 20%, B nella percentuale molare del 35% e C nella percentuale molare del 45%. Ad una pressione di 60(atm) e ad una temperatura di 75(°C), i coefficienti di fugacità dei componenti A, B e C in questa miscela sono 0,7, 0,6 e 0,9 rispettivamente. Qual è la fugacità della miscela? *Risp.* 44,6(atm)

7.25. Ricavare una buona valutazione della fugacità di $CHClF_2$ liquido a 0(°F) e 2000(psia).

Dati: (*a*) peso molecolare = 86,5

(*b*) $P^{sat} = 38{,}78(\text{psia})$ a 0(°F)

(*c*) $Z = 0{,}932$ per il vapore saturo a 0(°F)

(*d*) dati volumetrici a 0(°F):

P(psia)	$V(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)$	P(psia)	$V(\text{ft})^3/(\text{lb}_m)$
10	5,573	1000	0,0077
40	0,0119	1500	0,0056
500	0,0098	2000	0,0035

[*Suggerimento*: si veda la (*7.28*) e l'esempio 7.5]

Risp. $f = 47{,}2(\text{psia})$

CALCOLI DI EQUILIBRI DI FASE (paragrafi 7.6 e 7.7)

7.26. Ricavare le seguenti espressioni alternative della (*7.98*):

$$y_i\hat{\phi}_i^v = x_i\hat{\phi}_i^l, \qquad y_i\gamma_i^v f_i^{ov} = x_i\gamma_i^l f_i^{ol}, \qquad y_i\hat{\phi}_i^v = x_i\gamma_i^l\phi_i^{ol}$$

7.27. La pressione totale di equilibrio P per l'equilibrio liquido-vapore di un sistema binario descritto dalla (*7.101*) è

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat}$$

Se si abbandonano alcune o tutte le ipotesi su cui la (*7.101*) si basa, si ottiene per P un'equazione simile, ma più rigorosa:

$$P = x_1\gamma_1 P_1^* + x_2\gamma_2 P_2^*$$

dove ora P_1^* e P_2^* sono in generale funzioni di T, di P e della composizione del vapore. Se la fase vapore è descritta dall'equazione del viriale troncata (*5.22*) e se i volumi molari dei liquidi puri non dipendono dalla pressione, dimostrare che

$$P_1^* = P_1^{sat} \exp\left[\frac{(V_1^{sat} - B_{11})(P - P_1^{sat}) - y_2^2\delta_{12}P}{RT}\right]$$

$$P_2^* = P_2^{sat} \exp\left[\frac{(V_2^{sat} - B_{22})(P - P_2^{sat}) - y_1^2\delta_{12}P}{RT}\right]$$

[*Suggerimento*: v. le (*7.43*), (*7.99*) e (*7.100a*)]

7.28. Due componenti 1 e 2 sono praticamente insolubili in fase liquida. Valutare le temperature del punto di rugiada e le composizioni delle prime gocce di liquido formato, quando miscele di vapori di 1 e di 2, con una percentuale molare del componente 1 pari rispettivamente al (*a*) 75% e (*b*) 25%, vengono raffreddate alla pressione totale di 1(atm). (*Suggerimento*: si veda il problema 7.12.) I dati di tensione di vapore dei componenti puri sono:

T(°C)	P_1^{sat}(atm)	P_2^{sat}(atm)
85	0,2322	0,5706
90	0,3312	0,6921
95	0,3906	0,8342
100	0,4598	1,000
105	0,5390	1,192
110	0,6313	1,414
115	0,7334	1,668
120	0,8521	1,959
125,6	1,000	2,364

Risp. (*a*) 115,7(°C); il liquido è il componente 1 puro; (*b*) 92,1(°C), il liquido è il componente 2 puro

7.29. (*a*) Ricavare l'espressione della pressione del punto di ebollizione P_b e del punto di rugiada P_d di un sistema che obbedisce alla legge di Raoult.

(*b*) Supponendo che valga la legge di Raoult, determinare P_b e P_d a 110(°C) per una composizione globale del sistema pari a *n*-ottano(1): percentuale molare 45%; 2,5 dimetilesano(2): percentuale molare 10%; 2,2,4 trimetilpentano(3): percentuale molare 45%. Le tensioni di vapore dei componenti puri a 110(°C) sono:

$P_1^{sat} = 0{,}634$(atm), $P_2^{sat} = 1{,}027$(atm), e $P_3^{sat} = 1{,}36$(atm)

Risp. (*a*) $P_b = \Sigma z_i P_i^{sat}$, $P_d = [\Sigma(z_i/P_i^{sat})]^{-1}$

(*b*) $P_b = 1{,}00$(atm), $P_d = 0{,}879$(atm)

7.30. Una funzione ausiliaria frequentemente usata nei calcoli degli equilibri liquido-vapore è la *volatilità relativa* α_{ij}, definita come $\alpha_{ij} = K_i/K_j$, dove K_i e K_j sono i valori delle costanti di equilibrio liquido-vapore per i componenti i e j rispettivamente.

(*a*) Dimostrare che $\alpha_{ij} = 1$ per tutte le coppie (i, j) di componenti in uno stato azeotropico.

(*b*) Ricavare un'espressione di α_{ij} per i componenti di un sistema descritto dalla (*7.101*).

(*c*) I coefficienti di attività della fase liquida a diluizione infinita (γ_i^∞) sono approssimativamente 2,3 e 7,0 rispettivamente per il cloroformio(1) e il metanolo(2) nel sistema cloroformio-metanolo a 50(°C). Le tensioni di vapore dei componenti puri a 50(°C) sono $P_1^{sat} = 0{,}667$(atm) e $P_2^{sat} = 0{,}174$(atm). Dimostrare che l'equilibrio liquido-vapore di questo sistema presenta un azeotropo con un massimo di pressione a 50(°C).

Risp. (*b*) $\alpha_{ij} = \gamma_i P_i^{sat}/\gamma_j P_j^{sat}$

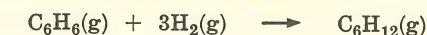
CALCOLI SULLE REAZIONI CHIMICHE (paragrafi 7.8 e 7.9)

7.31. Nelle raccolte dei dati di formazione standard, si trovano spesso anche indicazioni di *calori standard di combustione* ΔH_c° per le reazioni di combustione standard. Una reazione di combustione standard per una determinata specie chimica è la reazione fra una mole di quella specie e l'ossigeno in modo da formare determinati prodotti, con tutte le specie reagenti e prodotti considerate nei loro stati standard. Per composti formati solo da carbonio, idrogeno e ossigeno, come prodotti si considerano generalmente CO_2(g) e H_2O(l). Pertanto, la reazione di combustione standard per l'*n*-butano gassoso [n-C_4H_{10}(g)] è

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$$

in cui tutte le specie gassose sono presenti come gas perfetti puri a 1(atm) e l'acqua è presente come liquido puro ad 1(atm).

I calori di combustione standard per il benzolo [C_6H_6(g)], l'idrogeno e il cicloesano [C_6H_{12}(g)] a 25(°C) sono, rispettivamente: −789.080(cal)/(g mole), −68.317(cal)/(g mole) e −944.790(cal)/(g mole). Usando questi dati, calcolare ΔH° a 25(°C) per la reazione

$$C_6H_6(g) + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(g)$$

Risp. $\Delta H^\circ = -49\,241$(cal)/(g mole)

7.32. La reazione dell'esempio 7.16 viene condotta alla pressione costante di 1(atm) e alla temperatura costante di 150(°C). Quanto calore viene ceduto dai gas all'ambiente? Considerare miscele di gas perfetti. A 150(°C), nelle unità (cal)/(g mole), $\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)] = 22.229$, $\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -92.865$, e $\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = -56.783$. *Risp.* 9670(cal)

7.33. Determinare il numero dei gradi di libertà dei seguenti sistemi:

(*a*) Una miscela chimicamente reattiva di ZnO(s), $ZnSO_4$(s), SO_2(g), SO_3(g) e O_2(g). Le due fasi solide sono completamente immiscibili.

(*b*) Una miscela di gas reattivi contenenti *k* idrocarburi isomeri.

(*c*) Un sistema in cui abbia luogo la reazione $H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$.

(*d*) Come in (*c*), eccetto il fatto che l'ossidante è qui l'aria (21% in moli di O_2 e 79% in moli di N_2).

(*e*) Come in (*c*), eccetto il fatto che l'ossidante è qui l'aria nella sua composizione "effettiva" (21% di O_2, 78,1% di N_2, 0,9% argo, in percentuali molari).

Risp. (*a*) 2, (*b*) 2, (*c*) 2, (*d*) 3, (*e*) 3 [Il rapporto (argo)/N_2 è costante.]

7.34. (*a*) Si sa che il composto X polimerizza per dare il composto X_l in fase gassosa secondo la reazione $lX(g) \rightarrow X_l(g)$, dove l è il numero di unità di X nel polimero ($l > 1$). Supponendo l costante e supponendo che il gas si comporti come un gas perfetto, dimostrare che il grado di polimerizzazione di equilibrio aumenta all'aumentare della pressione a T costante.

(*b*) Si sono registrati i seguenti dati sperimentali per le frazioni molari del monomero X in due miscele gassose monomero-polimero

T(°C)	P(atm)	y_X
100	1,0	0,807
100	1,5	0,750

Qual è il valore di l per la reazione di polimerizzazione del punto (*a*)?

Risp. (*b*) $l = 2$

7.35. Il calcare ($CaCO_3$) si decompone per riscaldamento in calce (CaO) e anidride carbonica (CO_2). Determinare la temperatura alla quale il calcare esercita una tensione di decomposizione di 1(atm) [v. pro-

blema 7.19]. I dati di formazione standard a 25(°C) [espressi in (cal)/(g mole)] e le costanti delle espressioni delle capacità termiche [C_P° in (cal)/(g mole)(K) e T in (K)] sono riportati nella seguente tabella

Composto	a	$10^3 b$	$10^{-5} d$	ΔH_f°	ΔG_f°
$CaCO_3$(s)	24,98	5,24	−6,20	−288 450	−269 780
CaO(s)	11,67	1,08	−1,56	−151 900	−144 400
CO_2(g)	10,55	2,16	−2,04	−94 052	−94 260

Risp. 890(°C)

CAPITOLO 8

Analisi termodinamica dei processi

Molti dei calcoli termodinamici dipendono dall'ipotesi di reversibilità; ma i processi reali, eseguiti con macchine ed apparecchiature reali, non sono mai reversibili. Ciononostante, è ancora possibile analizzare i processi reali con i metodi della termodinamica. Un'analisi del genere non richiede che l'applicazione del primo e del secondo principio della termodinamica al processo considerato in relazione con l'esterno con cui interagisce. A tal fine è conveniente stabilire alcune semplici equazioni che forniscono una formulazione particolarmente utile di queste due leggi. Dopo questo breve sviluppo, il resto del capitolo è dedicato all'applicazione di queste equazioni ad alcuni processi reali. Questi esempi dimostrano non solo l'utilità pratica della termodinamica, ma permettono altresì un breve riesame dei capitoli precedenti.

L'analisi termodinamica di un processo reale ha per fine la determinazione dell'efficienza del processo nell'utilizzazione dell'energia. Inoltre essa mostra l'influenza che ciascuna irreversibilità presente nel processo esercita su tale efficienza. Poiché tutti i processi considerati sono caratterizzati da condizioni di regime del flusso, la trattazione teorica verrà limitata a questo caso.

8.1 IL LAVORO ASSOCIATO AD UN PROCESSO *COMPLETAMENTE* REVERSIBILE

Per semplicità si considerino processi in condizione di regime per i quali l'equazione della energia sia data dalla *(6.11)*:

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) = \sum Q - W_s \qquad (6.11)$$

La fig. 8-1 rappresenta le caratteristiche essenziali di un processo del genere. Si suppone che il sistema si trovi in un ambiente che costituisca una sorgente termica alla temperatura costante

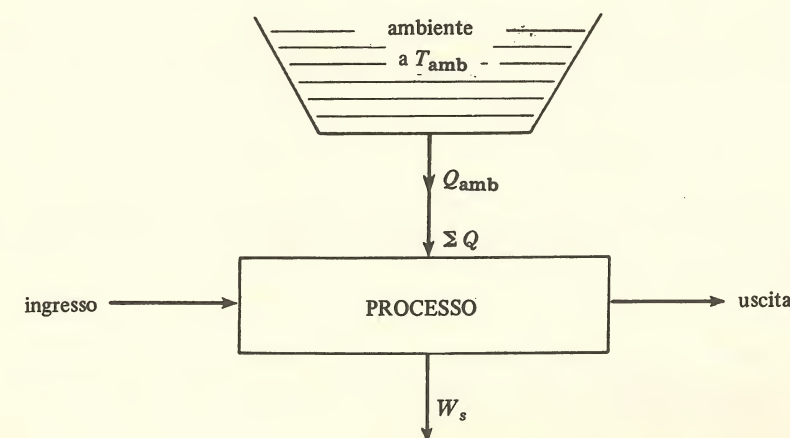



Fig. 8-1

T_{amb}. Il trasferimento di calore tra il sistema e l'ambiente provoca un incremento di entropia nell'ambiente, dato da: $\Delta S_{amb} = Q_{amb}/T_{amb}$. Poiché $Q_{amb} = -\Sigma Q$, si può anche scrivere: $\Sigma Q = -T_{amb}\Delta S_{amb}$. Combinando l'ultima equazione con la *(6.11)*, si ottiene:

$$W_s = -T_{amb}\Delta S_{amb} - \Delta H - \frac{\Delta u^2}{2g_c} - \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) \tag{8.1}$$

Poiché la variazione di entropia dell'ambiente è per lo più incognita, tale equazione non è molto utile. Comunque nel caso particolare di un processo *completamente reversibile*, dal secondo principio si ricava $\Delta S + \Delta S_{amb} = 0$, ovvero $\Delta S_{amb} = -\Delta S$, dove ΔS è la variazione di entropia del sistema. Poiché il processo considerato è in condizioni di regime permanente, l'entropia della quantità di fluido compresa nel volume di controllo è costante e ΔS deve pertanto rappresentare la differenza delle entropie della corrente in uscita e di quella in ingresso. Sostituendo nella *(8.1)*, si ottiene così

$$W_{rev} = T_{amb}\Delta S - \Delta H - \frac{\Delta u^2}{2g_c} - \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right)$$

In questa equazione W_{rev} è il lavoro relativo ad un processo *completamente reversibile* che causa una variazione di stato caratterizzata da ΔS, ΔH, Δu e Δz. Quando le variazioni di queste grandezze sono il risultato di un processo reale e perciò irreversibile, quest'equazione dà il lavoro che sarebbe associato ad un processo *completamente reversibile* che realizzasse esattamente lo *stesso cambiamento di stato.* L'ipotesi di reversibilità *completa* non implica solo la reversibilità nel processo, ma anche la reversibilità del trasferimento di calore tra il sistema e l'esterno. Un tale processo completamente reversibile si assume come il processo *ideale* nei confronti del quale misurare l'efficienza di processi reali che generano lo stesso cambiamento di stato. Per indicare ciò esplicitamente si riscrive l'equazione fondamentale come segue

$$\boxed{W_{ideale} = T_0\Delta S - \Delta H - \frac{\Delta u^2}{2g_c} - \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right)} \tag{8.2}$$

Oltre a sostituire W_{rev} con W_{ideale}, si è anche, per brevità, sostituito T_{amb} con T_0.

L'equazione *(8.2)* fornisce anche il *minimo* lavoro richiesto per un determinato cambiamento di stato nel caso in cui il processo *richieda* lavoro. Fornisce invece il lavoro *massimo* ottenibile per un determinato cambiamento di stato quando il processo *produce* lavoro. Pertanto si definisce l'*efficienza termodinamica* η_t in maniera diversa nei due casi:

$$\eta_t = W_s/W_{ideale}, \text{ nel caso di lavoro prodotto} \tag{8.3a}$$

$$\eta_t = W_{ideale}/W_s, \text{ nel caso di lavoro richiesto} \tag{8.3b}$$

Esempio 8.1. Nel problema 6.18 si richiedeva la minima potenza necessaria per raffreddare una corrente d'aria da 38(°C) a 15(°C) quando l'esterno è a 38(°C). Se si suppongono trascurabili i termini di energia cinetica e potenziale, la *(8.2)*, applicata alla corrente d'aria, diventa

$$W_{ideale} = T_0\Delta S - \Delta H$$

Poiché il sistema richiede lavoro, W_{ideale} è il lavoro minimo. Se ΔS e ΔH rappresentano le variazioni di entropia e di entalpia per mole di aria che attraversa il sistema, per ottenere la potenza richiesta bisogna semplicemente moltiplicare per $\dot{n}$, portata molare di aria:

$$\dot{W}_{ideale} = (T_0\Delta S - \Delta H)\dot{n}$$

Questa è infatti l'equazione ricavata nel problema 6.18, sebbene con una notazione un po' differente, equazione usata direttamente per la risoluzione del problema.

Esempio 8.2. Nell'esempio 6.9, del vapor d'acqua saturo a 250(psia) entra in un sistema e costituisce la fonte di energia per rendere disponibile del calore ad una temperatura di 500(°F). Si suppone che il vapore abbandoni il sistema allo stato liquido a 70(°F), temperatura dell'esterno (acqua refrigerante). Quanto calore può essere

reso disponibile ad una temperatura di 500(°F) per ogni libbra di vapore che attraversa il sistema?

La massima quantità di lavoro ottenibile da ogni libbra di vapore è data dalla *(8.2)*. Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale, si ottiene

$$W_{ideale} = T_0\Delta S - \Delta H = (70 + 460)(0{,}0746 - 1{,}5274) - (38{,}1 - 1202{,}1) = 394{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Questa quantità di lavoro può essere utilizzata per fare funzionare una pompa di calore reversibile tra l'ambiente (acqua refrigerante) ad una temperatura di 70(°F) e un termostato ad una temperatura di 500(°F). Per un tale sistema è valida l'equazione *(2.4a)*, che, riordinata, dà

$$|Q_H| = |W|\frac{T_H}{T_H - T_C} = (394{,}0)\frac{500 + 460}{500 - 70} = 879{,}6(\text{Btu})$$

Questo è il calore reso disponibile ad una temperatura di 500(°F) per ogni libbra di vapore che attraversa il sistema. Il valore qui calcolato è esattamente lo stesso di quello determinato nell'esempio 6.9.

Esempio 8.3. Qual è l'efficienza termodinamica η_t della turbina descritta nel problema 6.12, se la temperatura dell'ambiente è T_0 = 70(°F), ovvero 530(R)?

Poiché in questo caso il processo produce lavoro, η_t è data dalla *(8.3a)*. Si deve conoscere sia W_s, lavoro utile effettivo della turbina, sia W_{ideale} fornito dalla *(8.2)* per la variazione effettiva di stato. Poiché la turbina del problema 6.12 è adiabatica e si trascurano i termini di energia potenziale e cinetica, l'equazione dell'energia *(6.11)* dà

$$W_s = -\Delta H = 268{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

dove si è usato il valore di ΔH determinato nel problema 6.12.

L'ipotesi di variazioni trascurabili di energia cinetica e potenziale riduce la *(8.2)* a

$$W_{ideale} = T_0\Delta S - \Delta H$$

In questa equazione $\Delta H = -268{,}0$, come prima, e ΔS è data da

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 1{,}9779 - 1{,}7234 = 0{,}2545(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

e pertanto si ottiene

$$W_{ideale} = (530)(0{,}2545) - (-268{,}0) = 402{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Dalla *(8.3a)* si ha:

$$\eta_t = \frac{W_s}{W_{ideale}} = \frac{268{,}0}{402{,}9} = 0{,}665$$

Rispetto all'efficienza di una turbina calcolata mediante l'ipotesi arbitraria di espansione isoentropica del vapore fino a P_2 nel problema 6.12 e pari a $\eta = 0{,}652$, l'efficienza termodinamica η_t risulta leggermente maggiore. Le due efficienze non sono collegabili direttamente, riferendosi a due diverse prestazioni di riferimento.

E' istruttivo immaginare un processo completamente reversibile col quale si possa realizzare l'effettiva variazione di stato subita dal vapore. Un tale processo consiste di due stadi: (1) Espansione adiabatica del vapore dal suo stato iniziale alla pressione finale di 1(psia). Come indicato nel problema 6.12, si produce in tal modo vapore umido. (2) Scambio reversibile di calore dall'ambiente a 530(R) al vapore umido in modo da far evaporare il liquido presente e produrre vapore saturo a 1(psia). Questi due stadi sono indicati in fig. 8-2.

Come si è dimostrato nel problema 6.12, lo stadio (1) produce la quantità di lavoro

$$W_1 = -(\Delta H)_S = 411{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Il vapore umido così prodotto ha nel punto 2′ un'entalpia pari a $H_2' = 962{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$.

Lo stadio (2) è un cammino isotermobarico in cui il calore fornito fa vaporizzare il contenuto di liquido del vapore, producendo vapor saturo ad una pressione di P_2 = 1(psia) e T_2 = 101,7(°F), con un'entalpia $H_2 = 1105{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$. Il calore necessario è dato dall'equazione dell'energia $Q_2 = H_2 - H_2'$. Poichè questo scambio di calore deve avvenire reversibilmente, si deve immaginare una pompa di calore reversibile che operi in un ciclo di Carnot per sottrarre calore all'ambiente a 70(°F) e cedere calore al vapore a 101,7(°F). La quantità di lavoro richiesta dalla pompa di calore è data dalla *(2.4a)*:

$$|W| = |Q_H|\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

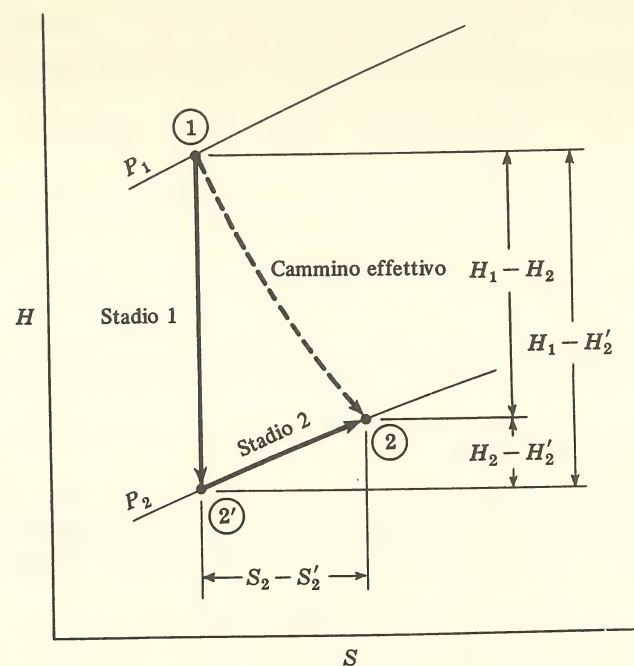



Fig. 8-2

$|W|$ è da identificarsi col lavoro relativo allo stadio (2) e poiché il lavoro è richiesto dal sistema, si avrà $|W| = -W_2$. Qui $|Q_H|$ è il calore da fornire al vapore; T_C è T_0 e T_H è T_2. Pertanto

$$W_2 = -Q_2\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) = -Q_2 + T_0\frac{Q_2}{T_2}$$

Ma $$Q_2 = H_2 - H_2' = 1105{,}8 - 962{,}7 = 143{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = S_2 - S_2' = 1{,}9779 - 1{,}7234 = 0{,}2545(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})(\text{R})$$

e quindi $$W_2 = -143{,}1 + (530)(0{,}2545) = -8{,}2(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

Per i due stadi insieme considerati, si ha:

$$W_\text{ideale} = W_1 + W_2 = 411{,}1 - 8{,}2 = 402{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

Questo è lo stesso valore determinato in precedenza molto più semplicemente utilizzando direttamente la (*8.2*). Il calcolo chiarisce la differenza tra le due efficienze η ed η_t. La prima è data da

$$\eta = \frac{W_s}{W_1}$$

mentre l'efficienza termodinamica è

$$\eta_t = \frac{W_s}{W_\text{ideale}} = \frac{W_s}{W_1 + W_2}$$

8.2 ENERGIA CHE DIVENTA INUTILIZZABILE PER PRODURRE LAVORO

La differenza tra il lavoro teorico corrispondente a una certa variazione dello stato del sistema e il lavoro effettivo di un processo irreversibile che produce la stessa variazione di stato è evidentemente l'energia che diventa inutilizzabile per produrre lavoro, quale risultato dell'irreversibilità del processo effettivo. In mancanza di un termine migliore, tale quantità viene chiamata *lavoro perduto*. Esso è dato da

$$W_\text{perduto} = W_\text{ideale} - W_s \qquad (8.4)$$

Sostituendo W_ideale mediante la (*8.2*) e W_s mediante la (*6.11*), riferendosi entrambe le equazioni alla stessa variazione dello stato del sistema, si ottiene

$$\boxed{W_\text{perduto} = T_0\Delta S - \sum Q} \qquad (8.5)$$

Pertanto il lavoro perduto in ogni processo è collegato in maniera semplice alla variazione di entropia del sistema ΔS e al calore fornito al sistema ΣQ.

Si possono ricavare formulazioni alternative alla (*8.5*) notando che $\Sigma Q = Q_\text{amb}$. Pertanto

$$W_\text{perduto} = T_0\Delta S + Q_\text{amb}$$

e poiché $Q_\text{amb} = T_\text{amb}\Delta S_\text{amb} = T_0\Delta S_\text{amb}$, si avrà

$$W_\text{perduto} = T_0\Delta S + T_0\Delta S_\text{amb} = T_0(\Delta S_\text{sist} + \Delta S_\text{amb})$$

o anche $$\boxed{W_\text{perduto} = T_0\Delta S_\text{totale}} \qquad (8.6)$$

dove ΔS_totale è la variazione di entropia totale del sistema *e* dell'ambiente in seguito al processo. Il secondo principio della termodinamica nella forma (*2.2*) assicura che $\Delta S_\text{totale} \geqslant 0$. Combinando quest'espressione con la (*8.6*), si vede che

$$W_\text{perduto} \geqslant 0$$

Quando un processo è completamente reversibile, vale il segno di uguaglianza e il lavoro perduto è nullo. Per processi irreversibili vale invece il segno di disuguaglianza e in tal caso il lavoro perduto, cioè l'energia degradata inutilizzabile per il lavoro, è positivo. Il significato di questo risultato è chiaro: quanto maggiore è l'irreversibilità di un processo, tanto maggiore è l'aumento di entropia totale e con esso la quantità di energia non più disponibile per la sua trasformazione in lavoro. Pertanto ogni irreversibilità ha il suo prezzo.

Per processi che comprendono più stadi, è vantaggioso calcolare W_perduto per ciascuno stadio separatamente. Allora la (*8.4*) diviene

$$\sum W_\text{perduto} = W_\text{ideale} - W_s \qquad (8.7)$$

Per processi che richiedono lavoro, si esprime meglio quest'uguaglianza nel seguente modo

$$W_s = W_\text{ideale} - \sum W_\text{perduto} \qquad (8.7a)$$

I termini a secondo membro della (*8.7a*) rappresentano una *analisi* delle componenti, ovvero una *scomposizione* del lavoro effettivo, che mostra quale parte di esso è idealmente richiesta per realizzare il cambiamento di stato (W_ideale) e le parti che derivano dalle irreversibilità nei vari stadi del processo (ΣW_perduto).

Per processi che producono lavoro, la (*8.7*) si crive preferibilmente

$$W_\text{ideale} = W_s + \sum W_\text{perduto} \qquad (8.7b)$$

Qui i termini a secondo membro rappresentano una *scomposizione* del lavoro ideale, mostrando la parte effettivamente prodotta e le parti che diventano inutilizzabili a causa delle irreversibilità nei vari stadi del processo (ΣW_perduto).

Esempio 8.4. Il problema 6.23 descrive una turbina a vapore che lavora adiabaticamente e produce 4000(HP). Nella turbina entra vapore surriscaldato a 300(psia) e 900(°F); lo scarico è costituito da vapore saturo a 1,5(psia), che viene condensato e raffreddato fino allo stato finale di liquido a 90(°F). Questo secondo stadio viene effettuato mediante cessione di calore all'acqua refrigerante, presa dall'ambiente e poi presumibilmente restituita al-

l'ambiente. Poiché l'acqua refrigerante all'ingresso è ad una temperatura di 65(°F), si può supporre che questa sia la temperatura dell'ambiente. Si ha qui un processo a due stadi (espansione del vapore nella turbina e condensazione del vapore di scarico in un condensatore) e ci si propone di analizzarlo.

Si indichi lo stato iniziale del vapore con l'indice 1, lo stato del vapore di scarico con l'indice 2 e lo stato finale del liquido con l'indice 3. I dati seguenti sono tratti dalle tavole del vapor d'acqua:

$$H_1 = 1473{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m) \qquad S_1 = 1{,}7589(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$
$$H_2 = 1111{,}7 \qquad S_2 = 1{,}9438$$
$$H_3 = 58{,}1 \qquad S_3 = 0{,}1116$$

La variazione di stato complessiva del sistema risultante dal processo è il passaggio dallo stato 1 allo stato 3, e per questa variazione di stato la (*8.2*) fornisce W_{ideale}. Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale, si ha

$$W_{\text{ideale}} = T_0\Delta S - \Delta H = (65+460)(0{,}1116-1{,}7589) - (58{,}1-1473{,}6)$$
$$= 550{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Le quantità di lavoro perduto sono date dalla (*8.5*). Per la turbina

$$W_{\text{perduto}} = T_0(S_2-S_1) - Q = (525)(1{,}9438-1{,}7589) - 0 = 97{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Per il condensatore

$$W_{\text{perduto}} = T_0(S_3-S_2) - Q$$

Ma l'equazione dell'energia per il condensatore è $Q = \Delta H = H_3 - H_2$; pertanto

$$W_{\text{perduto}} = T_0(S_3-S_2) - (H_3-H_2) = 525(0{,}1116-1{,}9438) - (58{,}1-1111{,}7)$$
$$= 91{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Il lavoro effettivo del processo, riferito alla massa di una libbra, è dato dall'equazione dell'energia (*6.11*):

$$W_s = -\Delta H = -(H_2-H_1) = -(1111{,}7-1473{,}6) = 361{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Poiché questo è un processo che produce lavoro, l'analisi si riferisce alla (*8.7b*),

$$W_{\text{ideale}} = W_s + \Sigma W_{\text{perduto}}$$

ed è indicata nella seguente tabella.

	$(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$	% di W_{ideale}
W_s, lavoro effettivo	361,9	65,72
W_{perduto} nella turbina	97,1	17,63
W_{perduto} nel condensatore	91,7	16,65
Totale o W_{ideale}	550,7	100,00

Questi risultati mostrano che del lavoro potrebbe teoricamente o idealmente essere ottenuto per questa determinata variazione di stato, il 17,63% è andato perduto a causa delle irreversibilità nella turbina e il 16,65% a causa delle irreversibilità nel condensatore. Il lavoro effettivo rappresenta il 65,72% di quello ideale e tale valore ha dunque η_t, l'efficienza termodinamica del processo. Questa efficienza è del tutto differente dall'efficienza della turbina $\eta_t = 77{,}26\%$ determinata nel problema 6.32.

PROBLEMI RISOLTI

8.1. Confrontare la (*8.22*) con il bilancio dell'energia meccanica (*6.17*) e combinare il risultato con la (*8.4*) per mostrare la relazione che la ΣF della (*6.17*) ha col lavoro perduto.

Le equazioni da confrontare sono

$$W_{\text{ideale}} = T_0\Delta S - \Delta H - \frac{\Delta u^2}{2g_c} - \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) \qquad (8.2)$$

$$-W_s = \int_1^2 V\,dP + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \Delta z\left(\frac{g}{g_c}\right) + \sum F \qquad (6.17)$$

Sommando e tenendo conto della (*8.4*), si ottiene

$$W_{\text{perduto}} = T_0\Delta S - \Delta H + \int_1^2 V\,dP + \sum F \qquad (1)$$

Come l'eguaglianza (*3.48*) assicura che $dH = T\,dS + V\,dP$ e integrando si ottiene

$$\Delta H = \int_1^2 T\,dS + \int_1^2 V\,dP$$

Combinando questa espressione con la (*1*), si ha

$$W_{\text{perduto}} = T_0\Delta S - \int_1^2 T\,dS + \sum F \qquad (2)$$

Nella trattazione formale del lavoro ideale e del lavoro perduto, veniva fatta l'ipotesi che T_0 fosse fissato ad un valore costante in ogni applicazione particolare. Comunque la scelta della temperatura dell'ambiente contiene inevitabilmente elementi di soggettività e si sarebbe potuto considerare il caso più generale di più temperature arbitrarie dell'ambiente. In particolare si potrebbe considerare un ambiente immaginario, consistente di un numero infinito di termostati, uno per ogni temperatura del sistema durante il processo. Lo scambio di calore tra sistema ed ambiente potrebbe pertanto essere sempre reversibile e T_0 sarebbe variabile e pari a T. I termini $T_0\Delta S$ nelle equazioni trattate diventerebbero $\int_1^2 T\,dS$, e la (*2*) si ridurrebbe a

$$W_{\text{perduto}} = \Sigma F$$

Quest'espressione fornisce un'interpretazione del termine legato all'attrito del fluido in termini di lavoro perduto con riferimento alla temperatura del sistema piuttosto che ad un'effettiva temperatura dell'ambiente. Il risultato è quello di lasciare fuori dal concetto di lavoro perduto tutto il lavoro perduto a causa dello scambio diretto di calore tra sistema ed ambiente. E' questo un concetto di lavoro perduto che tiene conto solo delle irreversibilità interne al sistema.

8.2. Se $T_0 = 20(°\text{C}) = 293(\text{K})$, qual è il lavoro perduto per il processo descritto nel problema 6.13? Determinare inoltre η_t.

In base alla (*8.5*), dato che il processo è adiabatico

$$W_{\text{perduto}} = T_0\Delta S$$

La variazione di entropia di un gas ideale è data dalla (*2.10*) che, se C_P è costante, diviene

$$\Delta S = C_P \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Sostituendo in essa i valori numerici del problema 6.13 si ottiene

$$\Delta S = 5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times \ln\frac{646}{293} - 1{,}987(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times \ln\frac{5}{1}$$
$$= 0{,}7552(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Pertanto $W_{\text{perduto}} = 293(\text{K}) \times 0{,}7552(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) = 221{,}3(\text{cal})/(\text{g mole})$

Il lavoro effettivo è

$$W_s = -C_P \Delta T = -5(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \times 353(\text{K}) = -1765(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Per la (*8.4*), $W_{\text{ideale}} = W_s + W_{\text{perduto}}$. Pertanto

$$W_{\text{ideale}} = -1765 + 221{,}3 = -1543{,}7(\text{cal})/(\text{g mole})$$

e

$$\eta_t = \frac{W_{\text{ideale}}}{W_s} = \frac{-1543{,}7}{-1765} = 0{,}875$$

8.3. Si è dimostrato che il processo discusso nel problema 6.19 soddisfaceva ai principi della termodinamica ed era pertanto possibile. E' possibile farsi un'idea dell'efficienza di un tale sistema confrontando il lavoro perduto del processo col lavoro necessario a produrre l'azoto compresso alimentato al processo stesso. Il lavoro minimo richiesto per produrre azoto a 6(atm) e 21(°C) è il lavoro relativo alla compressione isoterma dell'azoto eseguita in condizioni di reversibilità da 1(atm) a 6(atm) ed a 21(°C). Confrontare questo lavoro minimo col lavoro perduto del sistema considerando $T_0 = 21(°\text{C}) = 294(\text{K})$.

Il lavoro di compressione isoterma in condizioni di reversibilità in un sistema aperto è dato dalla (*6.17*). Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale e ponendo $\Sigma F = 0$ poiché il processo è reversibile, si ottiene semplicemente

$$-W_s = \int_1^2 V\,dP$$

Come nel problema 6.19, si suppone che l'azoto si comporti come un gas perfetto, e in questo caso

$$W_s = -\int_1^2 \frac{RT}{P}\,dP = -RT\ln\frac{P_2}{P_1} = -1{,}987 \times 294 \times \ln 6 = -1046{,}7(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Il lavoro perduto nell'apparecchiatura è calcolato semplicemente dalla (*8.6*), $W_{\text{perduto}} = T_0 \Delta S_{\text{totale}}$. Poiché non c'è nessuno scambio di calore con l'ambiente, ΔS_{totale} è proprio la variazione di entropia collegata al flusso dell'azoto attraverso l'apparecchiatura e questa è stata valutata nel problema 6.19 pari a 6,81(cal)/(K) con riferimento ad una grammomole di *ciascuna* corrente in uscita. Se si fa riferimento invece ad una grammomole di azoto all'ingresso $\Delta S_{\text{totale}} = 3{,}405(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$ e

$$W_{\text{perduto}} = (294)(3{,}405) = 1001{,}1(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Pertanto, della quantità minima di lavoro richiesta per comprimere l'azoto e pari a 1046,7(cal)/(g mole), 1001,1(cal)/(g mole) vengono perdute per la irreversibilità del processo e solo 45,6(cal)/(g mole), cioè il 4,36% del lavoto, vengono utilizzate per effettuare la separazione delle due correnti a temperature differenti. Questo dispositivo è chiaramente molto inefficiente. (Dispositivi del genere esistono e sono conosciuti come tubi di Hilsch o di Ranque-Hilsch.)

8.4. Fare un'analisi termodinamica del processo descritto nel problema 6.14. Assumere $T_0 = 80(°\text{F}) = 540(\text{R})$.

Il risultato complessivo del processo è di comprimere il metano dalle condizioni iniziali $T_1 = 80(°\text{F})$ e $P_1 = 100(\text{psia})$ alle condizioni finali $T_3 = 100(°\text{F})$ e $P_3 = 500(\text{psia})$. Per questa variazione dello stato del sistema, utilizzando i dati del problema 6.14, si ottiene

$$\Delta H = 408{,}0 - 407{,}0 = 1{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

$$\Delta S = 1{,}257 - 1{,}450 = -0{,}193(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})(\text{R})$$

Per la (*8.2*)

$$W_{\text{ideale}} = T_0 \Delta S - \Delta H = 540(-0{,}193) - 1{,}0 = -105{,}2(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

I termini di lavoro perduto si possono calcolare dalla (*8.5*), $W_{\text{perduto}} = T_0 \Delta S - \Sigma Q$. Per il compressore

$$W_{\text{perduto}} = 540(1{,}490 - 1{,}450) - 0 = 21{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

Per il refrigeratore, supponendo che il calore rimosso sia ceduto all'ambiente, si ha

$$Q = H_3 - H_2 = 408{,}0 - 569{,}4 = -161{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

e

$$W_{\text{perduto}} = 540(1{,}257 - 1{,}490) - (-161{,}4) = 35{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_\text{m})$$

L'analisi termodinamica si effettua mediante la (*8.7a*) e si ricava dalla seguente tabella.

	(Btu)/(lb$_\text{m}$)	%
W_{ideale}	−105,2	64,8 (= η_t)
$-W_{\text{perduto}}$, compressore	− 21,6	13,3
refrigeratore	− 35,6	21,9
W_s	−162,4	100,0

Il valore di W_s corrisponde esattamente al valore calcolato nel problema 6.14.

8.5. Fare un'analisi termodinamica del processo descritto nel problema 6.24. Supporre $T_0 = 27(°\text{C}) = 300(\text{K})$.

Il lavoro ideale del processo si ricava dalla (*8.2*), che in questo caso diventa

$$W_{\text{ideale}} = T_0 \Delta S - \Delta H - \frac{\Delta u^2}{2g_c}$$

Sebbene il termine di energia potenziale sia stato ritenuto trascurabile, il termine di energia cinetica deve essere conservato. Poiché gli stati iniziale e finale sono entrambi vapor saturo a 1(bar), ΔS e ΔH sono entrambe zero. Pertanto

$$W_{\text{ideale}} = -\frac{\Delta u^2}{2g_c}$$

$$\dot{W}_{\text{ideale}} = -\dot{m}\frac{\Delta u^2}{2g_c} = -\frac{2{,}5(\text{kg})/(\text{s}) \times 600^2(\text{m})^2/(\text{s})^2}{2 \times 1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2 \times 1000(\text{Nm})/(\text{s})(\text{kW})} = -450(\text{kW})$$

La quantità di lavoro perduto si ricavano dalla (*8.5*)

$$W_{\text{perduto}} = T_0 \Delta S - \sum Q$$

e tale equazione deve essere applicata al compressore e all'ugello. E' necessario pertanto determinare lo stato intermedio del vapore all'uscita del compressore o all'ingresso dell'ugello. L'equazione dell'energia è la (*6.10*), che si riduce a

$$\dot{m}\Delta H = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Il flusso di calore, indicato nell'enunciato del problema 6.24, è pari a $\dot{Q} = -150(\text{kJ})/(\text{s})$ o $-150(\text{kW})$; il lavoro $\dot{W}_s$, dato dalla risposta al problema 6.24, è pari a $\dot{W}_s = -600(\text{kW})$. Pertanto

$$2{,}5(\text{kg})/(\text{s}) \times \Delta H(\text{kJ})/(\text{kg}) = -150 + 600 = 450(\text{kW})$$

e

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 180{,}0(\text{kJ})/(\text{kg}) = 180{,}0(\text{J})/(\text{g})$$

Inoltre dalle tavole del vapore saturo ad 1(bar) si ha

$$H_1 = H_3 = 2675{,}5(\text{J})/(\text{g}) \qquad S_1 = S_3 = 7{,}3594(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$$

Pertanto $\quad H_2 - 2675{,}5 = 180{,}0 \quad$ o $\quad H_2 = 2855{,}5(\text{J})/(\text{g})$

Dalle tavole del vapore si ricava che il vapore ha tale entalpia a 3(bar) e ad una temperatura di 195,12(°C) e che $S_2 = 7{,}2900(\text{J})/(\text{g})(\text{K})$. Il lavoro perduto per il compressore è pertanto

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = 300(\text{K}) \times 2{,}5(\text{kg})/(\text{s}) \times [7{,}2900 - 7{,}3594](\text{kJ})/(\text{kg})(\text{K}) + 150(\text{kJ})/(\text{s})$$

$$= 98{,}0(\text{kJ})/(\text{s}) = 98{,}0(\text{kW})$$

Per l'ugello

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = 300 \times 2{,}5 \times [7{,}3594 - 7{,}2900] = 52{,}0(\text{kW})$$

L'analisi termodinamica viene effettuata con riferimento alla (*8.7a*): $\dot{W}_s = \dot{W}_{\text{ideale}} - \Sigma \dot{W}_{\text{perduto}}$

	(kW)	%
$\dot{W}_{\text{ideale}}$	−450	75,0 (= η_t)
$-\dot{W}_{\text{perduto}}$, compressore	−98	16,3
ugello	−52	8,7
$\dot{W}_s$	−600	100,0

8.6. Un ciclo frigorifero standard viene utilizzato per la produzione continua di acqua fredda ad una temperatura di 50(°F) con una potenzialità di 3000(lb_m)/(min). Il processo è indicato in fig. 8-3. Il fluido refrigerante che circola nel ciclo è H_2O. L'acqua entra come vapore saturo a 0,12(psia) in un compressore adiabatico con un'efficienza dell'80% riferita al funzionamento isoentropico, (punto 1), e viene compressa ad 1(psia), (punto 2). Entra quindi in un condensatore, da cui esce, (punto 3), come liquido saturo a 1(psia), avendo ceduto all'ambiente a 80(°F) il calore Q. Il liquido saturo è sottoposto ad un "flash" in una valvola che funge da valvola di laminazione per ridurre la pressione a 0,12(psia), (punto 4). Il liquido rimanente viene vaporizzato nell'evaporatore, e si produce così vapore saturo, (punto 1). L'acqua da raffreddare passa anch'essa nell'evaporatore e, per scambio di calore col fluido refrigerante in fase di evaporazione, viene raffreddata dalla sua temperatura d'ingresso di 80(°F) a 50(°F).

Determinare la potenza richiesta dal compressore e il flusso di calore ceduto all'ambiente. Fare un'analisi termodinamica del processo.

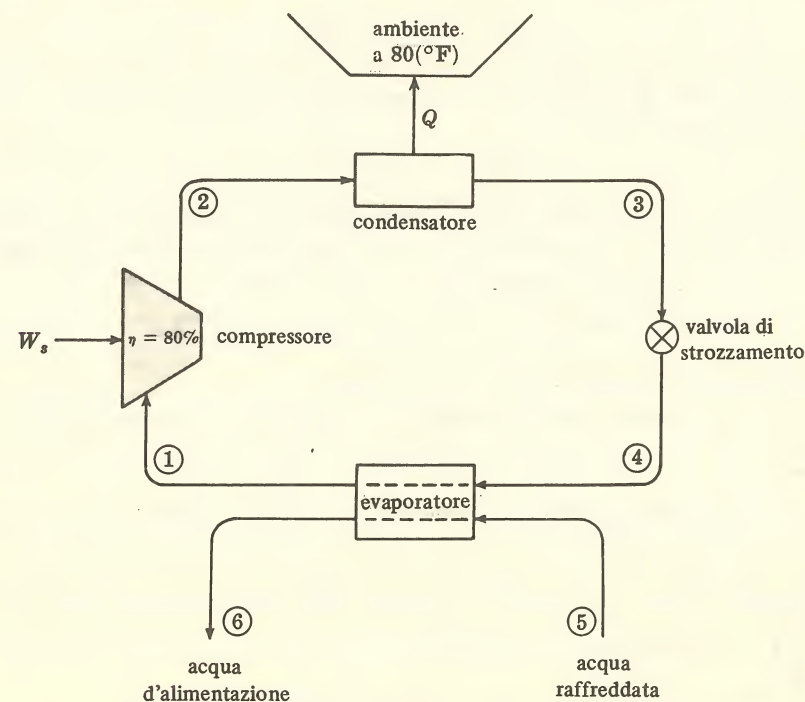



Fig. 8-3

Innanzitutto si determinino le grandezze termodinamiche nei vari punti indicati in figura. I dati per i punti 1, 3, 5 e 6 possono essere ricavati direttamente dalle tabelle del vapor d'acqua, e sono elencati nella tabella che segue. Si devono eseguire dei calcoli solo per i punti 2 e 4. Si consideri prima il compressore. Il lavoro W_s è pari al lavoro isentropico diviso per l'efficienza $\eta = 0{,}8$ (v. fig. 6-10). Dalle tabelle del vapore si ricava

$$W_s = \frac{W_s(\text{rev})}{\eta} = \frac{-(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{-(H_2' - H_1)}{\eta} = \frac{-(1231{,}9 - 1078{,}8)}{0{,}8}$$
$$= -191{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Poiché $W_s = -\Delta H = -(H_2 - H_1) = -(H_2 - 1078{,}8) = -191{,}4$, si avrà

$$H_2 = 1078{,}8 + 191{,}4 = 1270{,}2(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

e dalle tabelle del vapore, per il vapore a 1(psia)

$$T_2 = 461{,}06(°\text{F}) \quad \text{e} \quad S_2 = 2{,}2040(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Per la valvola di laminazione, l'espansione da 1,00 a 0,12(psia) avviene ad entalpia costante e

$$H_4 = H_3 = 69{,}74 = H_{f_4} + x_4 H_{fg_4} = 7{,}67 + x_4(1071{,}1)$$

Risolvendo rispetto a x_4, si ricava il titolo (frazione di vapore): $x_4 = 0{,}05795$. Infine

$$S_4 = S_{f_4} + x_4 S_{fg_4} = 0{,}01547 + 0{,}05795(2{,}1449) = 0{,}13977(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Tutti i valori calcolati delle grandezze sono indicati nella seguente tabella.

Punto	Stato	T (°F)	P (psia)	H (Btu)/(lb_m)	S (Btu)/(lb_m)(R)
1	vapore saturo	39,65	0,12	1078,8	2,1604
2	vapore	461,06	1,00	1270,2	2,2040
3	liquido saturo	101,70	1,00	69,74	0,13266
4	vapore umido	39,65	0,12	69,74	0,13977
5	liquido	80,00	atmospherica	48,09	0,09332
6	liquido	50,00	atmospherica	18,06	0,03607

Applicando l'equazione dell'energia (*6.9*) all'evaporatore, si può calcolare la portata del fluido refrigerante. Quest'equazione si riduce a $(\dot{m}_1 H_1 - \dot{m}_4 H_4) + (\dot{m}_6 H_6 - \dot{m}_5 H_5) = 0$. Poiché $\dot{m}_4 = \dot{m}_1$ e $\dot{m}_5 = \dot{m}_6$, si può scrivere $\dot{m}_1(H_1 - H_4) + \dot{m}_6(H_6 - H_5) = 0$. Introducendo i valori numerici, si ottiene

$$\dot{m}_1(1078{,}8 - 69{,}74) + 3000(18{,}06 - 48{,}09) = 0 \quad \text{ovvero} \quad \dot{m}_1 = 89{,}278(\text{lb}_m)/(\text{min})$$

Questa è la portata del fluido refrigerante. La potenza richiesta dal compressore è il prodotto di questo valore per $W_s = -191{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$:

$$\dot{W}_s = -(191{,}4)(89{,}278) = -17\,088(\text{Btu})/(\text{min}) \quad \text{ovvero } 300{,}5(\text{kW}) \text{ o ancora } 402{,}9(\text{HP})$$

Il flusso di calore dal condensatore all'ambiente si ricava applicando l'equazione dell'energia (*6.10*) al condensatore. Poiché $\dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_1$, si può scrivere $(H_3 - H_2)\dot{m}_1 = \dot{Q}$. Introducendo i valori numerici si ottiene

$$\dot{Q} = (69{,}74 - 1270{,}2)(89{,}278) = -107\,178(\text{Btu})/(\text{min})$$

L'analisi termodinamica richiede l'applicazione delle (*8.2*) e (*8.5*). Dalla (*8.2*) si ricava il lavoro ideale richiesto per raffreddare l'acqua da 80 a 50(°F). Per portare avanti l'analisi si fa riferimento a 3000(lb_m) di acqua raffreddata. Trascurando le energie potenziali e cinetiche ed assumendo T_0 = = 539,67(R), si ottiene

$$\dot{W}_{\text{ideale}} = \dot{m}_6[T_0(S_6 - S_5) - (H_6 - H_5)]$$
$$= 3000[539{,}67(0{,}03607 - 0{,}09332) - (18{,}06 - 48{,}09)] = -2598(\text{Btu})/(\text{min})$$

Il lavoro perduto per ciascuna parte del processo è dato dalla (*8.5*):

$$\dot{W}_{perduto} = T_0 \Delta S - \sum Q$$

Per il compressore, dato che $Q = 0$:

$$\dot{W}_{perduto} = \dot{m}_1[T_0(S_2 - S_1)]$$
$$= 89{,}278[539{,}67(2{,}2040 - 2{,}1604)] = 2101(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per il condensatore:

$$\dot{W}_{perduto} = \dot{m}_2[T_0(S_3 - S_2)] - \dot{Q}$$
$$= 89{,}278[539{,}67(0{,}13266 - 2{,}2040)] - (-107\,178) = 7380(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per la valvola di laminazione, con $Q = 0$,

$$\dot{W}_{perduto} = \dot{m}_3[T_0(S_4 - S_3)]$$
$$= 89{,}278[539{,}67(0{,}13977 - 0{,}13266)] = 342(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per l'evaporatore Q è ancora zero, poiché Q rappresenta sempre lo scambio di calore con l'ambiente esterno, e quindi

$$\dot{W}_{perduto} = T_0[\dot{m}_4(S_1 - S_4) + \dot{m}_6(S_6 - S_5)]$$
$$= 539{,}67[89{,}278(2{,}1604 - 0{,}13977) + 3000(0{,}03607 - 0{,}09332)]$$
$$= 4667(\text{Btu})/(\text{min})$$

Poiché questo è un processo che richiede lavoro, l'analisi termodinamica si basa sulla (*8.7a*),

$$\dot{W}_s = \dot{W}_{ideale} - \Sigma\dot{W}_{perduto}$$

ed è rappresentata dalla tabella seguente

		(Btu)/(min)	%
$\dot{W}_{ideale}$		−2598	15,2 (= η_t)
$-\dot{W}_{perduto}$,	compressore	−2101	12,3
	condensatore	−7380	43,2
	valvola di strozzamento	−342	2,0
	evaporatore	−4667	27,3
$\dot{W}_s$		−17 088	100,0

L'efficienza termodinamica η_t del processo è quindi del 15,2%. Le irreversibilità meccaniche nel compressore corrispondono ad una perdita del 12,3% del lavoro effettivo del processo. Le irreversibilità sia nel condensatore che nell'evaporatore, causate da scambi di calore tra elementi che presentano differenze di temperatura finite, corrispondono a termini di lavoro perduto di peso considerevole. Infatti tali termini, considerati insieme, ammontano a più del 70% del lavoro effettivo. Sorprendentemente, le irreversibilità meccaniche del processo di laminazione producono soltanto un termine di lavoro perduto molto piccolo.

Un'analisi termodinamica attribuisce le perdite in un processo alle varie cause di irreversibilità presenti nel processo stesso, ma non dice nulla su come tali cause possano essere eliminate. Questa è una questione che interessa la pratica dell'ingegneria.

8.7. Nella fig. 8-4 è schematizzato un ciclo motore a regime nella sua forma fondamentale. La sorgente di energia è un reattore nucleare e la figura, pertanto, rappresenta ciò che è generalmente chiamato un impianto motore ad energia nucleare. Esso non differisce sostanzialmente da un impianto motore a combustibile fossile, eccetto che per la sorgente di energia. Il calore q passa dal reattore nucleare alla caldaia, dove produce vapore saturo alla pressione di 1050(psia), (punto 1). Questo vapore passa ad una turbina adiabatica

che scarica a 1(psia), (punto 2). L'efficienza della turbina è del 70% rispetto ad un comportamento isentropico. Il vapore di scarico entra in un condensatore, da cui esce (punto 3) come acqua liquida leggermente sottoraffreddata a 100(°F). Il calore Q viene ceduto dal condensatore all'ambiente a 70(°F). Il liquido uscito dal condensatore passa poi ad una pompa adiabatica, con un'efficienza dell'80%, che lo comprime fino alla pressione della caldaia di 1050(psia), (punto 4). L'impianto ha una potenza nominale di 750.000(kW).

Determinare $\dot{Q}$ e la portata di vapore quando l'impianto lavora alla potenza nominale e fare un'analisi termodinamica del processo. Trattare il reattore nucleare come un termostato a 600(°F).

Fig. 8-4

Innanzi tutto si determinino i valori delle proprietà del vapore in circolazione nei vari punti del ciclo. Al punto 1 c'è vapore saturo a 1050(psia) e il valore delle relative proprietà può essere ricavato dalle tabelle del vapore. Tali valori sono indicati nella tabella sottostante. Il vapore, nel punto 2, sarà umido e per determinare le sue proprietà si fa riferimento dapprima ad un'espansione isentropica del vapore dal punto 1 al punto 2 (v. fig. 6-8). In tal caso

$$S_2' = S_1 = 1{,}3844(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Poiché il vapore è umido

$$S_2' = S_{f_2} + x_2' S_{fg_2} = 0{,}1327 + x_2'(1{,}8453) = 1{,}3844$$

per cui il titolo è $x_2' = 0{,}6783$. L'entalpia è allora

$$H_2' = H_{f_2} + x_2' H_{fg_2} = 69{,}7 + (0{,}6783)(1036{,}0) = 772{,}4(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Pertanto $$(\Delta H)_S = 772{,}4 - 1190{,}4 = -418{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Il lavoro della turbina è dato da

$$W_s = \eta W_s(\text{rev}) = -\eta(\Delta H)_S = -0{,}70(-418{,}0) = 292{,}6(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Poiché $$W_s = -\Delta H = -(H_2 - H_1) = -(H_2 - 1190{,}4) = 292{,}6$$

si trova $H_2 = 897{,}8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$. Il titolo effettivo è dunque

$$H_2 = 897{,}8 = 69{,}7 + x_2(1036{,}0) \qquad \text{ovvero} \qquad x_2 = 0{,}7993$$

e si può ricavare l'entropia da tale titolo:

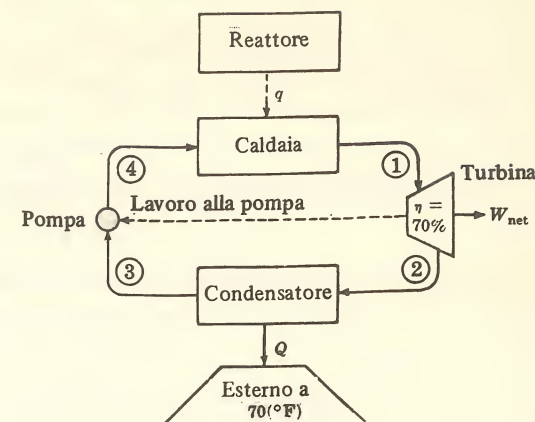
$$S_2 = 0{,}1327 + (0{,}7993)(1{,}8453) = 1{,}6076(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

I valori così calcolati appaiono nella tabella che segue.

Nel punto 3 si ha un liquido leggermente sottoraffreddato a 100(°F) e 1(psia). A 100(°F) la pressione del liquido *saturo* è circa 0,95(psia). Poiché l'effetto della pressione sulle proprietà del liquido è modesto, il liquido a 100(°F) ha quasi esattamente le stesse proprietà a 1(psia) e alla pressione di saturazione di 0,95(psia), e pertanto si supporrà che le proprietà del liquido nel punto 3 siano quelle del liquido saturo a 100(°F).

Il liquido nel punto 4 è liquido compresso (ovvero sottoraffreddato) a 1050(psia). I dati per tali liquidi si ricavano dalle tabelle del vapor d'acqua sotto l'indicazione "liquido". Supponendo inizialmente che la pompa comprima il liquido isoentropicamente dal punto 3 al punto 4,

$$S_4' = S_3 = 0{,}1296(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

si deve trovare, nelle tabelle del liquido, lo stato in cui l'entropia ha questo valore a 1050(psia) (v. problema 6.22). Dopo un certo lavoro di interpolazione, si ricava che l'entalpia corrispondente è

$H_4' = 71{,}2(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$. Pertanto $(\Delta H)_S = 71{,}2 - 68{,}1 = 3{,}1(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$ e

$$W_{\text{pompa}} = \frac{W_{\text{pompa}}(\text{rev})}{\eta} = \frac{-(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{-3{,}1}{0{,}8} = -3{,}9(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Poiché $W_{\text{pompa}} = -\Delta H = -(H_4 - H_3)$,

$$H_4 = H_3 - W_{\text{pompa}} = 68{,}1 - (-3{,}9) = 72{,}0(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

Con un'ulteriore interpolazione dalle tabelle si ricava, per il liquido a 1050(psia),

$$T_4 = 101{,}2(°\text{F}) \quad \text{e} \quad S_4 = 0{,}1310(\text{Btu})/(\text{lb}_m)(\text{R})$$

Tutti i valori delle grandezze sono riassunti nella seguente tabella.

Punto	Stato	T (°F)	P (psia)	H (Btu)/(lb$_m$)	S (Btu)/(lb$_m$)(R)
1	vapore saturo	550,7	1050	1190,4	1,3844
2	vapore umido	101,7	1	897,8	1,6076
3	liquido	100,0	1	68,1	0,1296
4	liquido	101,2	1050	72,0	0,1310

Alla potenzialità nominale di 750.000(kW), la potenza netta è

$$\dot{W}_{\text{net}} = 750.000(\text{kW}) \times 56{,}8699(\text{Btu})/(\text{min})(\text{kW}) = 42\,652\,400(\text{Btu})/(\text{min})$$

Poiché $W_{\text{net}} = W_s + W_{\text{pompa}} = 292{,}6 - 3{,}9 = 288{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$, la portata di vapore è data da

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_{\text{net}}}{W_{\text{net}}} = \frac{42\,652\,400(\text{Btu})/(\text{min})}{288{,}7(\text{Btu})/(\text{lb}_m)} = 147\,740(\text{lb}_m)/(\text{min})$$

pari a circa 74(ton) al minuto.

Le equazioni dell'energia, scritte per la caldaia e per il condensatore, permettono di determinare $\dot{q}$ e $\dot{Q}$:

$$\dot{q} = \dot{m}(H_1 - H_4) = (147\,740)(1190{,}4 - 72{,}0) = 165\,232\,000(\text{Btu})/(\text{min})$$

$$\dot{Q} = \dot{m}(H_3 - H_2) = (147\,740)(68{,}1 - 897{,}8) = -122\,579\,600(\text{Btu})/(\text{min})$$

Naturalmente

$$\dot{W}_{\text{net}} = \dot{q} + \dot{Q} = 165\,232\,000 - 122\,579\,600 = 42\,652\,400(\text{Btu})/(\text{min})$$

L'analisi termodinamica dell'impianto segue dalla (*8.7b*): $\dot{W}_{\text{ideale}} = \dot{W}_{\text{net}} + \Sigma\,\dot{W}_{\text{perduto}}$. Il mezzo più semplice per il calcolo di $\dot{W}_{\text{ideale}}$ in questo caso è l'equazione di Carnot (*2.4a*), che, utilizzando la presente notazione, diventa

$$\dot{W}_{\text{ideale}} = \dot{q}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

dove T è la temperatura del reattore. Con

$$T = 600 + 459{,}67 = 1059{,}67(\text{R}) \quad \text{e} \quad T_0 = 70 + 459{,}67 = 529{,}67(\text{R})$$

si ottiene

$$\dot{W}_{\text{ideale}} = (165\,232\,000)\left(1 - \frac{529{,}67}{1059{,}67}\right) = 82\,641\,700(\text{Btu})/(\text{min})$$

I termini del lavoro perduto sono dati dalla (*8.5*): $\dot{W}_{\text{perduto}} = T_0\,\Delta\dot{S} - \Sigma\,\dot{Q}$. Per la turbina $\dot{Q} = 0$ e

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = \dot{m}T_0(S_2 - S_1) = (147\,740)(529{,}67)(1{,}6076 - 1{,}3844) = 17\,466\,200(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per il condensatore

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = \dot{m}T_0(S_3 - S_2) - \dot{Q}$$
$$= (147\,740)(529{,}67)(0{,}1296 - 1{,}6076) - (-122\,579\,600) = 6\,921\,000(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per la pompa, con $\dot{Q} = 0$,

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = \dot{m}T_0(S_4 - S_3) = (147\,740)(529{,}67)(0{,}1310 - 0{,}1296) = 109\,500(\text{Btu})/(\text{min})$$

Per la caldaia ed il reattore considerati assieme, $\dot{Q}$ è di nuovo nullo. In nessun caso si può considerare $\dot{q}$ come una parte di $\Sigma\dot{Q}$ nella (*8.5*). In questa equazione $\Sigma\dot{Q}$ è *sempre* un trasferimento di calore tra il sistema e l'*esterno*. Poiché il reattore non fa parte dell'esterno, esso deve essere parte del sistema e lo scambio di calore tra le parti del sistema non è incluso in $\Sigma\dot{Q}$. E' questo il motivo per cui si usa il simbolo $\dot{q}$ per lo scambio interno di calore dal reattore alla caldaia. Il lavoro perduto associato a questa parte del processo non può essere attribuito al solo reattore o alla sola caldaia, ma ad ambedue contemporaneamente. Pertanto la caldaia e il reattore sono trattati come un'unica parte del processo, per la quale si ha

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = \dot{m}T_0(S_1 - S_4) + T_0\left(\frac{-\dot{q}}{T}\right)$$

dove $-\dot{q}/T$ è la velocità con cui varia (diminuisce) l'entropia del reattore, considerato come un termostato alla temperatura T. Pertanto

$$\dot{W}_{\text{perduto}} = (147\,740)(529{,}67)(1{,}3844 - 0{,}1310) - (529{,}67)\left(\frac{165\,232\,000}{1059{,}67}\right)$$
$$= 15\,492\,600(\text{Btu})/(\text{min})$$

L'analisi secondo la (*8.7b*) è rappresentata dalla seguente tabella:

		(Btu)/(min)	%
$\dot{W}_{\text{net}}$		42 652 400	51,6 ($= \eta_t$)
$\dot{W}_{\text{perduto}}$,	turbina	17 466 200	21,1
	condensatore	6 921 000	8,4
	pompa	109 500	0,1
	reattore-caldaia	15 492 600	18,8
$\dot{W}_{\text{ideale}}$		82 641 700	100,0

L'efficienza termodinamica di questo impianto η_t è del 51,6%, che è molto alta in confronto a quella della maggior parte dei processi commerciali. Essa è del tutto differente dalla cosiddetta efficienza termica η del processo

$$\eta = \dot{W}_{\text{net}}/\dot{q} = 42\,652\,400/165\,232\,000 = 0{,}258$$

Questo valore indica che dell'energia fornita dal reattore solo il 25,8% viene utilizzato come lavoro e che il 74,2% è ceduto come calore all'ambiente. Comunque, anche se l'impianto fosse perfetto ($\Sigma\dot{W}_{\text{perduto}} = 0$), l'efficienza termica sarebbe

$$\eta' = \dot{W}_{\text{ideale}}/\dot{q} = 82\,641\,700/165\,232\,000 = 0{,}500$$

e metà di $\dot{q}$ si ritroverebbe ancora come calore ceduto all'ambiente.

8.8. Si produce acqua dolce dall'acqua marina mediante il processo di fig. 8-5. L'acqua marina a 25(°C) e col 3,45% in peso di sali disciolti entra al punto 1 e dapprima scorre in uno scambiatore di calore dove la sua temperatura aumenta. Passa quindi in un evaporatore dove il 50% del suo contenuto d'acqua vaporizza ad una pressione di 1(bar), producendo una salamoia più concentrata col 6,67% in peso di sali disciolti (ciò verrà dimostrato), la quale esce dall'evaporatore al punto 3. Se il liquido nell'evaporatore è ben mescolato, la sua concentrazione salina deve essere del 6,67% in peso (eccetto nei punti immediatamente adiacenti all'ingresso dell'acqua marina). A causa dell'innalzamento del punto di ebollizione, questa soluzione bolle a 100,7(°C) a 1(bar), producendo un vapore leggermente surriscaldato, che abbandona l'evaporatore al punto 5 e passa ad un compressore, che aumenta la pressione a 1,6(bar). Il compressore funziona adiabaticamente ed ha un'efficienza del 75% rispetto ad un processo isoentropico. Il vapore compresso entra nelle serpentine dell'evaporatore e condensa a 1,6(bar) [temperatura di condensazione: 113,32(°C)], fornendo il calore per il processo di evaporazione. Le condizioni di progetto esigono che il flusso abbandoni le serpentine al punto 7 come il liquido saturo.

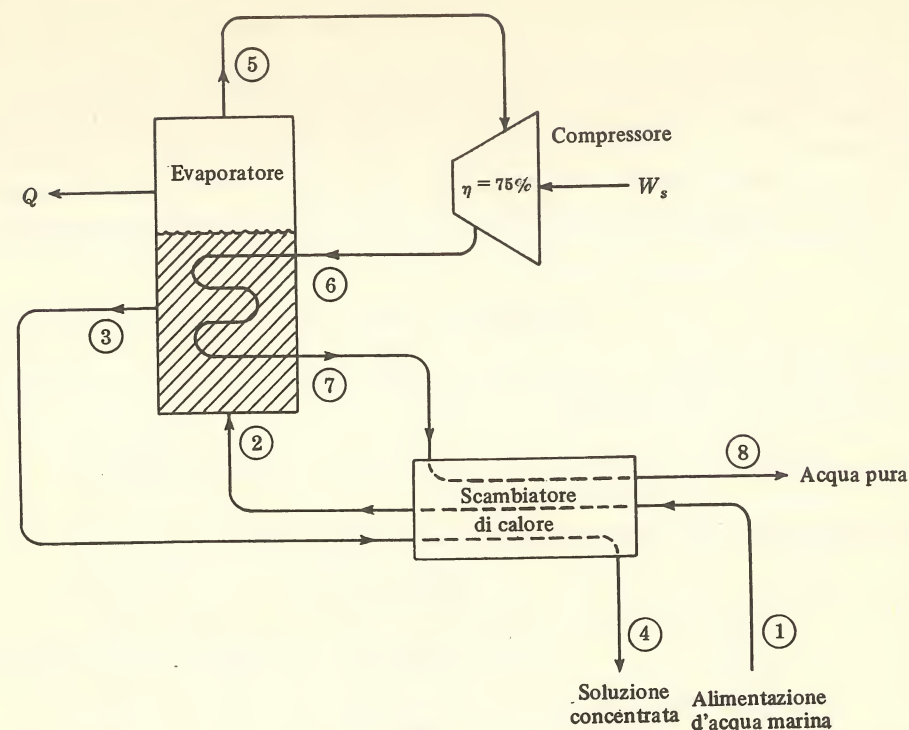



Fig. 8-5

Questo condensato e la salamoia calda uscente dall'evaporatore vengono utilizzati nello scambiatore di calore per preriscaldare l'acqua marina all'ingresso. Le perdite di calore verso l'ambiente si considerano trascurabili. per quanto riguarda il compressore e lo scambiatore, ma per l'evaporatore si valuta una perdita di calore di 1,7(J) per grammo d'acqua pura prodotta.

Fare un'analisi termodinamica del processo.

Si fa riferimento, per la risoluzione del problema, a 1(g) di acqua pura prodotta al punto 8. Poiché quest'ultima rappresenta metà dell'acqua presente nell'acqua marina all'ingresso, la massa dell'acqua marina all'ingresso è

$$m_1 = \frac{\text{massa d'acqua all'ingresso}}{\text{frazione di acqua nell'acqua marina}} = \frac{2(g)}{1{,}0000 - 0{,}0345} = 2{,}0715(g)$$

La massa dei sali entranti è perciò 2,0715 – 2,0000 = 0,0715(g), e la quantità di salamoia prodotta al punto 4 è 2,0715 – 1,0000 = 1,0715(g), con una concentrazione del

$$\frac{0{,}0715}{1{,}0715} \times 100 = 6{,}67\% \text{ di sali disciolti}$$

In primo luogo viene calcolato W_s per il compressore, poiché sono disponibili tutte le necessarie informazioni. Il lavoro effettivo del compressore è pari al lavoro isoentropico diviso per l'efficienza (v. fig. 6-10). Utilizzando le tabelle del vapor d'acqua, si ricava

$$W_s = \frac{W_s(\text{rev})}{\eta} = \frac{-(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{-(H_6' - H_5)}{\eta} = \frac{-(2762{,}2 - 2677{,}6)}{0{,}75} = -112{,}8(J)/(g)$$

Poiché $W_s = -\Delta H = -(H_6 - H_5) = -(H_6 - 2677{,}6) = -112{,}8(J)/(g)$, si ha

$$H_6 = 2677{,}6 + 112{,}8 = 2790{,}4(J)/(g)$$

e dalle tabelle del vapore,

$$T_6 = 159{,}16(°C) \quad \text{e} \quad S_6 = 7{,}4314(J)/(g)(K)$$

Questi valori relativi al punto 6 sono tabulati, assieme ai dati degli altri punti, nella pagina successiva.

Il passo successivo è quello di applicare l'equazione dell'energia al processo globale. Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale, la (*6.9*), riferita all'unità di tempo, diviene

$$m_4H_4 + m_8H_8 - m_1H_1 = Q - W_s \qquad (1)$$

I valori di Q, W_s e di tutte le masse sono noti. Inoltre le proprietà del fluido al punto 1 sono fissate, poiché le relative condizioni sono completamente specificate. I dati disponibili per l'acqua marina forniscono l'entalpia H_1 = 99,65(J)/(g). Sostituendo i valori noti nella (*1*), si ottiene

$$(1{,}0715)(H_4) + (1{,}0000)(H_8) - (2{,}0715)(99{,}65) = -1{,}7 - (-112{,}8) \qquad (2)$$

dove ciascun termine è espresso in (J). Quest'equazione contiene le due incognite H_4 e H_8 ed occorre quindi fare un'ulteriore specificazione per determinarle entrambe. A tale scopo si suppone che lo scambiatore di calore sia progettato in maniera tale che $T_4 = T_8$. In tal caso la scelta di una sola temperatura permette di determinare i valori di H_4 e H_8 dai dati disponibili. Il procedimento consiste nello scegliere un valore di tentativo di $T = T_4 = T_8$ e nell'introdurre i valori delle corrispondenti entalpie nella (*2*). Se l'equazione è soddisfatta, si è scelto il valore corretto di T. La temperatura determinata mediante questo procedimento per tentativi è 38,4(°C) e le grandezze termodinamiche che nei punti 4 e 8 corrispondono a questa temperatura sono indicate nella tabella sottostante. Sono stati così specificati, mediante le informazioni disponibili o mediante il calcolo, tutti i punti ad eccezione del punto 2. L'entalpia del punto 2 viene ricavata applicando l'equazione dell'energia (*6.9*) ad una porzione appropriata del processo. Qui si sceglie di applicarla allo scambiatore di calore. Poiché

$$m_4 = m_3, \quad m_8 = m_7, \quad \text{e} \quad m_2 = m_1$$

La (*6.9*) diviene

$$m_4(H_4 - H_3) + m_1(H_2 - H_1) + m_8(H_8 - H_7) = 0$$

L'unica incognita è H_2 e, introducendo i valori numerici, si ricava H_2 = 376,59(J)/(g). L'acqua marina ha questa entalpia a 93,86(°C). La tabella riporta questi valori nonché l'entropia per il punto 2. La tabella è ora completa e si può fare l'analisi termodinamica.

Punto	Stato	% in peso dei sali	T(°C)	P(bar)	m(g) per unità di tempo	H(J)/(g)	S(J)/(g)(K)
1	liquido	3,45	25	1	2,0715	99,65	0,3342
2	liquido	3,45	93,86	1	2,0715	376,59	1,1689
3	liquidosaturo	6,67	100,7	1	1,0715	388,11	1,2010
4	liquido	6,67	38,4	1	1,0715	146,21	0,4618
5	vapore	0,0	100,7	1	1,0000	2677,6	7,3651
6	vapore	0,0	159,16	1,6	1,0000	2790,4	7,4314
7	liquidosaturo	0,0	113,32	1,6	1,0000	475,36	1,4550
8	liquido	0,0	38,4	1,6	1,0000	160,88	0,5512

Il lavoro ideale è dato dalla (*8.2*). Trascurando i termini di energia cinetica e potenziale e applicando questa equazione al processo considerato, si ha $W_{\text{ideale}} = T_0(m_4S_4 + m_8S_8 - m_1S_1) - (m_4H_4 + m_8H_8 - m_1H_1)$. Se T_0 è assunto arbitrariamente pari a 298,15(K), cioè 25(°C), essa diviene

$$W_{\text{ideale}} = 298{,}15(1{,}0715 \times 0{,}4618 + 0{,}5512 - 2{,}0715 \times 0{,}3342) - (1{,}0715 \times 146{,}21 + 160{,}88 - 2{,}0715 \times 99{,}65) = -5{,}6(J)$$

Il lavoro perduto è dato dalla (*8.5*) secondo l'espressione $W_{\text{perduto}} = T_0\Delta S - Q$. Applicando questa equazione alle tre parti del processo, scambiatore di calore, evaporatore e compressore, si ottengono i seguenti risultati.

Scambiatore di calore, $Q = 0$:

$$W_{\text{perduto}} = T_0[m_4(S_4 - S_3) + m_1(S_2 - S_1) + m_8(S_8 - S_7)]$$

$$= 298{,}15[1{,}0715(0{,}4618 - 1{,}2010) + 2{,}0715(1{,}1689 - 0{,}3342) + (0{,}5512 - 1{,}4550)]$$
$$= 9{,}9(\text{J})$$

Evaporatore, $Q = -1{,}7(\text{J})$:

$$W_{\text{perduto}} = T_0[m_5S_5 + m_3S_3 - m_2S_2 + m_6(S_7 - S_6)] - (-1{,}7)$$
$$= 298{,}15[7{,}3651 + 1{,}0715 \times 1{,}2010 - 2{,}0715 \times 1{,}1689 + (1{,}4550 - 7{,}4314)] + 1{,}7$$
$$= 77{,}5(\text{J})$$

Compressore, $Q = 0$:

$$W_{\text{perduto}} = T_0[m_6(S_6 - S_5)]$$
$$= 298{,}15[7{,}4314 - 7{,}3651] = 19{,}8(\text{J})$$

Poiché il processo richiede lavoro, l'analisi termodinamica è basata sulla (*8.7a*)

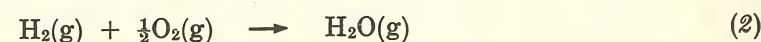
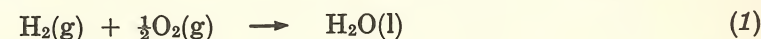
$$W_s = W_{\text{ideale}} - \Sigma W_{\text{perduto}}$$

ed è data da

	(J)/(g) di H_2O pura	%
W_{ideale}	−5,6	5,0 $(= \eta_t)$
$-W_{\text{perduto}}$, scambiatore di calore	−9,9	8,8
evaporatore	−77,5	68,7
compressore	−19,8	17,5
W_s	−112,8	100,0

Il valore di W_s è in accordo col valore calcolato prima. Se l'energia elettrica costa 20(lire)/(kWh), il costo dell'energia ammonta a poco più di 0,5(lire)/(litro) di acqua pura.

8.9. Si vuole considerare il lavoro che può essere ottenuto facendo avvenire le seguenti reazioni in un sistema aperto a regime.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad (1)$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad (2)$$

(*a*) Qual è il massimo lavoro che può essere ottenuto facendo avvenire la reazione (*1*) a 1(atm) e 300(K)?

(*b*) Qual è il massimo lavoro che può essere ottenuto dalla reazione (*2*) impiegando H_2 puro e aria (21% di O_2 e 79% di N_2, in percentuali molari) ad 1(atm) e 300(K) come reagenti, se il prodotto è una miscela di N_2 e H_2O gassosi ad 1(atm) e 500(K)?

(*c*) Se l'idrogeno e la quantità teorica d'aria, entrambi inizialmente a 1(atm) e 300(K), si fanno reagire completamente in un reattore adiabatico a pressione costante, qual è il lavoro massimo che si può ottenere dai gas di combustione, se essi vengono portati a 500(K) alla pressione costante di 1(atm)? Individuare le cause di irreversibilità del processo e valutare le variazioni di entropia del sistema e dell'esterno. La temperatura dell'ambiente è 300(K).

(*d*) Se i gas della combustione descritta in (*c*) vengono raffreddati a 500(K) alla pressione costante di 1(atm) mediante cessione di calore ad una caldaia usata per produrre vapore surriscaldato a 500(psia) e 1000(°F), quanto lavoro si otterrà da un semplice ciclo motore che funzioni come segue? Una turbina (η = 80%) fa espandere il vapore proveniente dalla caldaia fino a 2(psia). Un condensatore a 2(psia) fornisce acqua liquida satura ad una pompa (η = 80%) che riporta l'acqua alla caldaia. Fare un'analisi termodinamica del processo. Assumere T_0 = 300(K).

Dati. Per la reazione (*1*) a 300(K)

$$\Delta H^\circ = -68\,323(\text{cal})/(\text{g mole}) \qquad \Delta G^\circ = -56\,671(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Per la reazione (*2*) a 300(K)

$$\Delta H^\circ = -57\,804(\text{cal})/(\text{g mole}) \qquad \Delta G^\circ = -54\,615(\text{cal})/(\text{g mole})$$

Per N_2 il calore specifico molare, in (cal)/(g mole)(K) è:

$$C_P^\circ = 6{,}66 + 1{,}02 \times 10^{-3}\,T(\text{K})$$

Per $H_2O(g)$ il calore specifico molare, in (cal)/(g mole)(K) è:

$$C_P^\circ = 7{,}17 + 2{,}56 \times 10^{-3}\,T(\text{K})$$

In tutta la trattazione i gas a P = 1(atm) saranno considerati come perfetti. Per eseguire i calcoli occorre conoscere la variazione standard di entropia dovuta alla reazione: essa è data dalla (*7.138*): $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$. Applicando questa equazione si ottengono i risultati seguenti.

Per la reazione (*1*) a 300(K)

$$\Delta S^\circ = (-68\,323 + 56\,671)/300 = -38{,}84(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Per la reazione (*2*) a 300(K)

$$\Delta S^\circ = (-57\,804 + 54\,615)/300 = -10{,}63(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

(*a*) Poiché i gas sono ad 1(atm) e si suppongono ideali, reagenti e prodotti sono nel loro stato standard a 300(K). Il lavoro massimo è il lavoro ideale dato dalla (*8.2*):

$$W_{\text{ideale}} = T_0\,\Delta S - \Delta H$$

dove ΔS e ΔH sono le variazioni delle corrispondenti grandezze quando 1 mole di $H_2O(l)$ viene prodotta dai reagenti puri secondo la (*1*). In tal caso queste variazioni sono le variazioni standard della reazione. Pertanto

$$W_{\text{ideale}} = T_0\,\Delta S^\circ - \Delta H^\circ = (300)(-38{,}84) - (-68\,323) = 56\,671(\text{cal})$$

Questo valore è l'opposto di ΔG° perché T_0 si è preso uguale a T, ed è il lavoro che si potrebbe ottenere se la reazione si svolgesse reversibilmente a 300(K). Questo sarebbe infatti il lavoro elettrico di una pila a combustibile H_2/O_2 reversibile operante a 300(K). Si noti che una tale pila a combustibile cederebbe calore all'ambiente in una misura determinata dall'equazione dell'energia $\Delta H = Q - W$. Per la presente applicazione questa equazione diventa

$$Q = \Delta H^\circ + W_{\text{ideale}} = -68\,323 + 56\,671 = -11\,652(\text{cal})$$

(*b*) La reazione di una mole di H_2 con mezza mole di O_2 nell'aria richiede

$$0{,}5/0{,}21 = 2{,}381(\text{mole}) \text{ di aria}$$

cioè 0,5(moli) di O_2 e 1,881(moli) di N_2. La reazione descritta non è la reazione standard e le variazioni ΔS e ΔH per il processo sono calcolate mediante lo schema di fig. 8-6. Tutti gli stati sono considerati stati di gas perfetto ad 1(atm). Si determinano ora ΔH e ΔS per i vari stadi di questo schema.

Per la separazione dei componenti dell'aria: Poiché una miscela di gas perfetti è un caso particolare di una soluzione ideale, le equazioni da applicare sono la (*7.75*) e la (*7.76*), in cui le y_i rappresentano le frazioni molari della fase gassosa:

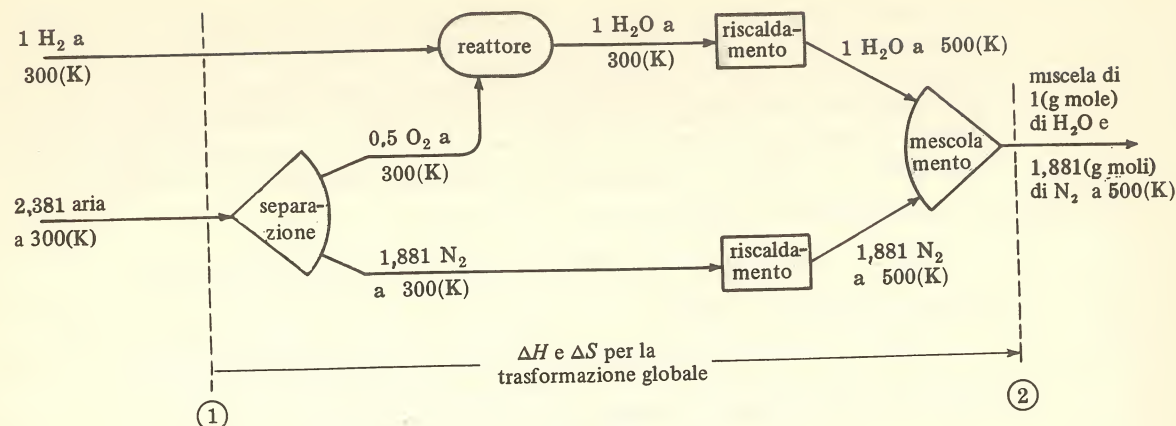



Fig. 8-6

$$\Delta H^{id} = 0 \qquad \Delta S^{id} = -R \sum y_i \ln y_i$$

Queste equazioni valgono per un processo di *mescolamento*. Per il processo opposto, basta cambiare segno. Pertanto

$$\Delta H^{sep} = 0 \qquad \Delta S^{sep} = R \sum y_i \ln y_i$$

Introducendo i valori numerici nell'ultima equazione, si ottiene

$$\Delta H^{sep} = 1{,}987(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K}) \left[\frac{0{,}5}{2{,}381} \ln\left(\frac{0{,}5}{2{,}381}\right) + \frac{1{,}881}{2{,}381} \ln\left(\frac{1{,}881}{2{,}381}\right)\right]$$

$$= -1{,}021(\text{cal})/(\text{g mole})(\text{K})$$

Questo è il valore per 1(g mole) di miscela; il valore per 2,381(g moli) di aria è

$$\Delta S^{sep} = (2{,}381)(-1{,}021) = -2{,}432(\text{cal})/(\text{K})$$

e naturalmente $\Delta H^{sep} = 0$.

Per la reazione: Poiché reagenti e prodotti sono nei loro stati standard a 300(K), si avrà semplicemente

$$\Delta H^{reaz} = \Delta H^\circ = -57.804(\text{cal}) \qquad \Delta S^{reaz} = \Delta S^\circ = -10{,}63(\text{cal})/(\text{K})$$

Per gli stati di riscaldamento: Le variazioni delle proprietà termodinamiche molari sono

$$\Delta H^{risc} = \int_{300}^{500} C_P\, dT = \int_{300}^{500} (a + bT)\, dT$$

$$= a(500 - 300) + \frac{b(500^2 - 300^2)}{2}$$

$$\Delta S^{risc} = \int_{300}^{500} \frac{C_P}{T} dT = \int_{300}^{500} \frac{a + bT}{T} dT$$

$$= a \ln\left(\frac{500}{300}\right) + b(500 - 300)$$

Pertanto per 1(g mole) di $H_2O(g)$

$$\Delta H^{risc} = (7{,}17)(200) + \frac{0{,}00256}{2}(160\,000) = 1639(\text{cal})$$

$$\Delta S^{risc} = 7{,}17 \ln\left(\frac{500}{300}\right) + (0{,}00256)(200) = 4{,}175(\text{cal})/(\text{K})$$

e per 1,881(g moli) di N_2

$$\Delta H^{risc} = 1{,}881 \left[(6{,}66)(200) + \frac{0{,}00102}{2}(160\,000)\right] = 2659(\text{cal})$$

$$\Delta S^{risc} = 1{,}881 \left[6{,}66 \ln\left(\frac{500}{300}\right) + (0{,}00102)(200)\right] = 6{,}783(\text{cal})/(\text{K})$$

Per il mescolamento dei prodotti: Si tratta sempre di mescolare dei gas perfetti e pertanto

$$\Delta H^{mesc} = 0 \qquad \Delta S^{mesc} = -nR \sum y_i \ln y_i$$

Quindi si ha

$$\Delta S^{mesc} = -(2{,}881)(1{,}987)\left[\frac{1}{2{,}881} \ln\left(\frac{1}{2{,}881}\right) + \frac{1{,}881}{2{,}881} \ln\left(\frac{1{,}881}{2{,}881}\right)\right] = 3{,}696(\text{cal})/(\text{K})$$

Per l'intero processo i valori ottenuti in precedenza vanno sommati:

$$\Delta H = 0 - 57\,804 + 1639 + 2659 + 0 = -53.506(\text{cal})$$

$$\Delta S = -2{,}432 - 10{,}63 + 4{,}175 + 6{,}783 + 3{,}696 = 1{,}59(\text{cal})/(\text{K})$$

Pertanto per il processo descritto

$$W_{ideale} = T_0 \Delta S - \Delta H = (300)(1{,}59) + 53\,506 = 53\,980(\text{cal})$$

(*c*) Il processo descritto comprende due stadi: in primo luogo la combuztione adiabatica con la produzione dei gas di combustione a temperatura elevata T e, in secondo luogo, il raffreddamento reversibile per ricavare il lavoro massimo dai gas di combustione caldi durante il loro raffreddamento a 500(K). Questi due stadi possono essere indicati come in fig. 8-7. La pressione è in ogni punto di 1(atm).

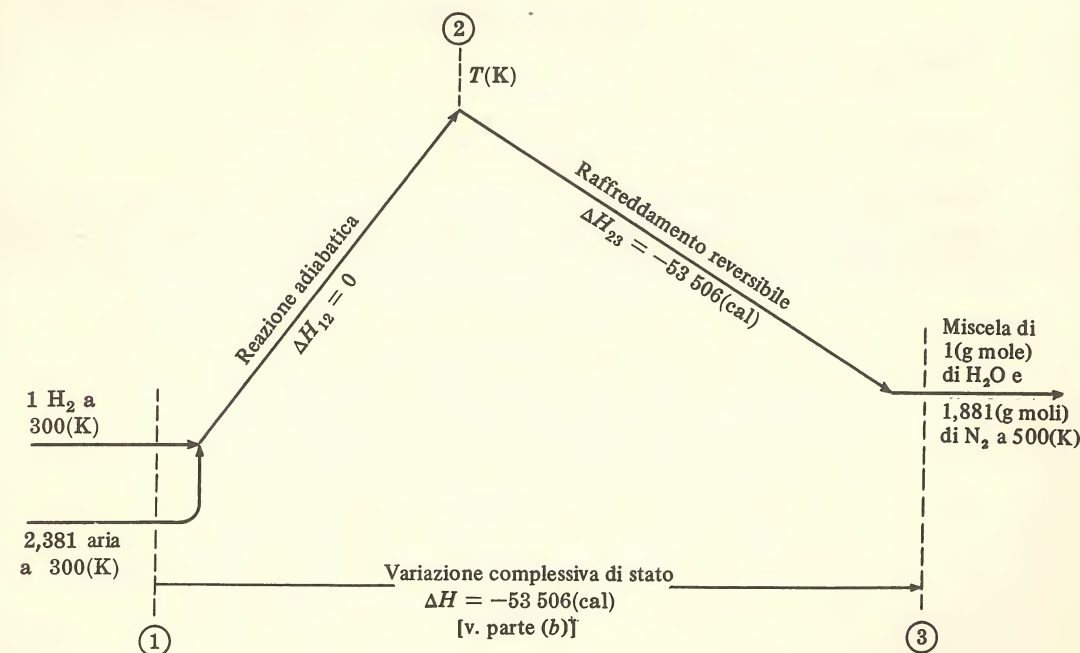



Fig. 8-7

Prima di tutto occorre determinare T, la temperatura risultante dalla combustione completa dei reagenti in un reattore adiabatico. L'identica questione è stata trattata nel problema 7.16, e qui verrà semplicemente utilizzata la risposta: $T = 2522(\text{K})$. Questo valore è necessario per calcolare la variazione di entropia nello stadio $2 \rightarrow 3$. Poiché questo stadio è un semplice processo di raffreddamento, si ha

$$\Delta S_{23} = \int_{2522}^{500} \left(\sum n_i C^\circ_{P_i}\right) \frac{dT}{T}$$

Utilizzando i dati si ricava

$$\sum n_i C^\circ_{P_i} = 19{,}70 + 4{,}48 \times 10^{-3} T$$

e $$\Delta S_{23} = 19{,}70 \ln \left(\frac{500}{2522}\right) + (4{,}48 \times 10^{-3})(500 - 2522) = -40{,}94(\text{cal})/(\text{K})$$

Pertanto, per il processo di raffreddamento, applicando la (*8.2*), si ottiene

$$W_{\text{ideale}} = 300(-40{,}94) - (-53\,506) = 41\,220(\text{cal})$$

La differenza tra il processo considerato qui e quello della parte (*b*) per il quale W_{ideale} = = 53.980(cal) è che la reazione stessa si considerava, nella parte (*b*), reversibile. Qui avviene invece un processo di combustione adiabatica, e tali processi sono intrinsecamente irreversibili. Nella fig. 8-8 vengono esaminate le variazioni di entropia conseguenti agli stadi $1 \to 2$ e $2 \to 3$. Il valore di $\Delta S_{13} = 1{,}59$(cal)/(K) si ricava dal paragrafo (*b*) dove si considerava esattamente la stessa trasformazione di stato complessiva. Poiché $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \Delta S_{13}$, il valore di ΔS_{12} è dato da

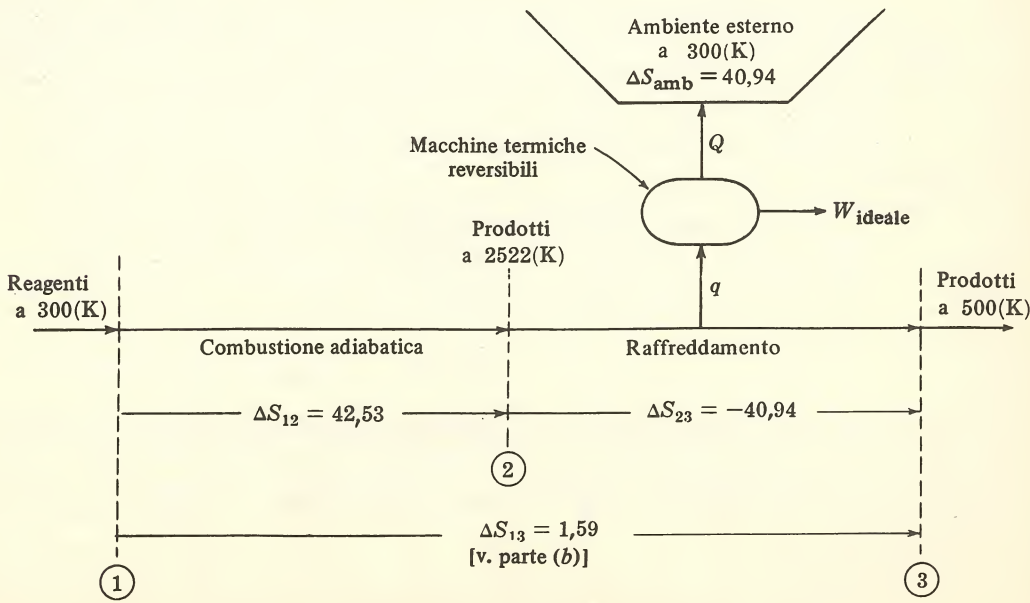
$$\Delta S_{12} = \Delta S_{13} - \Delta S_{23} = 1{,}59 - (-40{,}94) = 42{,}53(\text{cal})/(\text{K})$$

Poiché inoltre il processo di raffreddamento è reversibile, $\Delta S_{13} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$ e pertanto, come indicato:

$$\Delta S_{\text{amb}} = 40{,}94(\text{cal})/(\text{K})$$

Dalla $\Delta S_{\text{amb}} = Q_{\text{amb}}/T_0$

si ricava $$Q_{\text{amb}} = T_0 \Delta S_{\text{amb}} = (300)(40{,}94) = 12\,280(\text{cal})$$

Pertanto il processo si riduce alla cessione di questa quantità di calore all'ambiente esterno e il risultato globale del processo consiste in un aumento di entropia dell'ambiente pari a 40,94(cal)/(K) ed in un aumento di entropia del sistema pari a 1,59(cal)/(K). L'aumento totale di entropia è

$$\Delta S_{\text{totale}} = 40{,}94 + 1{,}59 = 42{,}53(\text{cal})/(\text{K})$$

cioè esattamente l'aumento causato dal processo di combustione. Poiché in base alla (*8.6*), $W_{\text{perduto}} = T_0 \Delta S_{\text{totale}}$ il lavoro perduto del processo è

$$W_{\text{perduto}} = 300(42{,}53) = 12\,760(\text{cal})$$

Questa è esattamente la differenza tra i valori di W_{ideale} per il processo della parte (*b*) e per il presente processo.

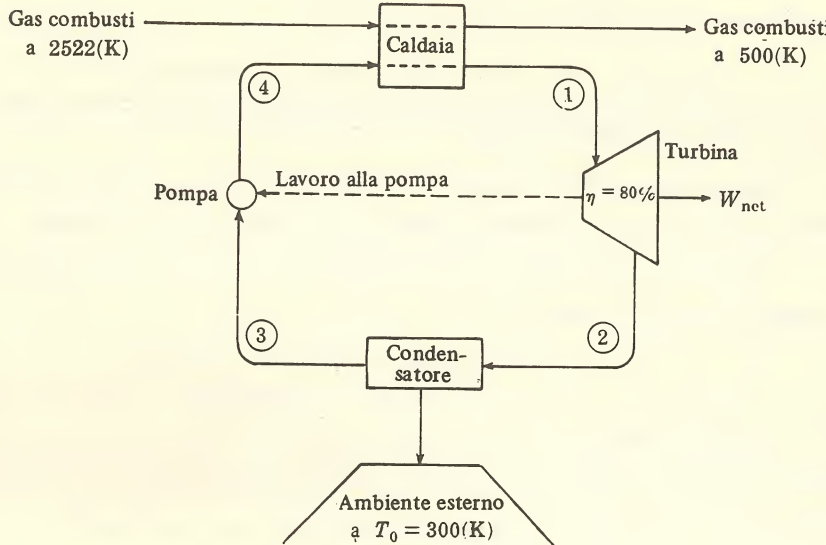



Fig. 8-9

(*d*) Il processo descritto è indicato schematicamente nella fig. 8-9. Si tratta di un ciclo motore poco differente da quello del problema 8.7 e i valori delle variabili di stato nei vari punti vengono determinati proprio come in quel problema. I risultati del presente problema sono riassunti nella tabella seguente.

Punto	Stato	T (°F)	P (psia)	H (Btu)/(lb$_m$)	S (Btu)/(lb$_m$)(R)
1	vapore	1000	500	1520,7	1,7371
2	vapore umido	126,0	2	1111,4	1,9118
3	liquido	126,0	2	94,0	0,1750
4	liquido	127,3	500	96,5	0,1758

E' conveniente per i calcoli successivi convertire queste entalpie ed entropie nelle unità (cal), (g), e (K). Si ricava così

Punto	H(cal)/(g)	S(cal)/(g)(K)
1	845,4	1,7382
2	617,9	1,9130
3	52,3	0,1751
4	53,7	0,1759

Da questi valori si ricava il lavoro netto della turbina

$$W_s = -\Delta H = -(H_2 - H_1) = -(617{,}9 - 845{,}4) = 227{,}5\text{(cal)/(g)}$$

Il lavoro richiesto dalla pompa è

$$W_{pompa} = -\Delta H = -(H_4 - H_3) = -(53{,}7 - 52{,}3) = -1{,}4\text{(cal)/(g)}$$

Il lavoro netto del ciclo è quindi

$$W_{net} = 227{,}5 - 1{,}4 = 226{,}1\text{(cal)/(g)}$$

Infine, il calore ceduto all'ambiente esterno è

$$Q = \Delta H = H_3 - H_2 = 52{,}3 - 617{,}9 = -565{,}6\text{(cal)/(g)}$$

Se si fa riferimento ad 1(g mole) di H_2 e alla relativa quantità di gas prodotti nella combustione, l'equazione dell'energia per la caldaia è

$$\Delta H_{gas\ combusti}\text{(cal)} + m_{vapore}\text{(g)} \times [H_1 - H_4]\text{(cal)/(g)} = 0$$

Il valore di $\Delta H_{gas\ combusti}$ coincide con quello di ΔH_{23} della parte (*c*). Pertanto

$$-53\,506\text{(cal)} + m_{vapore}\text{(g)} \times [845{,}4 - 53{,}7]\text{(cal)/(g)} = 0 \quad \text{ovvero } m_{vapore} = 67{,}58\text{(g)}$$

Con riferimento a questa nuova base

$$W_{net} = 226{,}1\text{(cal)/(g)} \times 67{,}58\text{(g)} = 15\,280\text{(cal)}$$

$$Q = -565{,}6 \times 67{,}58 = -38\,220\text{(cal)}$$

Il lavoro perduto, $W_{perduto} = T_0\,\Delta S - \Sigma Q$, ha i seguenti valori.

Caldaia: La variazione di entropia dei gas combusti è la ΔS_{23} della parte (*c*). Pertanto

$$W_{perduto} = 300[-40{,}94 + (1{,}7382 - 0{,}1759)(67{,}58)] + 0 = 19\,390\text{(cal)}$$

Turbina: $W_{perduto} = 300(1{,}9130 - 1{,}7382)(67{,}58) + 0 = 3540\text{(cal)}$

Condensatore: $W_{perduto} = 300(0{,}1751 - 1{,}9130)(67{,}58) - (-38\,220) = 2990\text{(cal)}$

Pompa: $W_{perduto} = 300(0{,}1759 - 0{,}1751)(67{,}58) + 0 = 20\text{(cal)}$

L'analisi termodinamica del processo viene effettuata in base alla (*8.7b*), che, in questo caso, si scrive

$$W_{ideale} = W_{net} + \Sigma W_{perduto}$$

I risultati sono indicati nella seguente tabella.

	(cal)/(g mole H_2 combusto)	%
W_{net}	15 280	37,07 (= η_t)
$W_{perduto}$, caldaia	19 390	47,04
turbina	3 540	8,59
condensatore	2 990	7,25
pompa	20	0,05
W_{ideale} [v. parte (*c*)]	41 220	100,00

Riassumendo, la reazione $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ può produrre in teoria un lavoro pari alla quantità determinata nella parte (*a*): 56.671(cal)/(g moli di H_2). Però se l'ossigeno è fornito dall'aria e i prodotti della reazione escono a 500(K), il massimo lavoro possibile si riduce a quello della parte (*b*): 53.980(cal)/(g mole di H_2). Se inoltre si utilizza, per effettuare la reazione, un comune processo di combustione, il lavoro massimo è quello della parte (*c*): 41.220(cal)/(g mole di H_2). Infine, se si tiene conto dell'irreversibilità di un impianto motore reale, il lavoro effettivamente prodotto è il lavoro netto della parte (*d*): 15.280(cal)/(g mole di H_2). Pertanto un impianto motore convenzionale produrrebbe solo

$$\frac{15\,280}{56\,671} \times 100$$

cioè circa il 27% del lavoro teoricamente disponibile in seguito alla reazione.

PROBLEMI SUPPLEMENTARI

8.10. Determinare η_t per la turbina del problema 6.23. Supporre $T_0 = 65(°F) = 525(R)$. *Risp.* 0,7885

8.11. Determinare η_t per il compressore del problema 6.37. Supporre $T_0 = 70(°F) = 530(R)$. *Risp.* 0,8698

8.12. Determinare η_t per il processo del problema 6.38. Supporre $T_0 = 65(°F) = 525(R)$. *Risp.* 0,8484

8.13. Rifare il problema 6.40 utilizzando la (*8.2*).

8.14. Quanto è il lavoro perduto per il processo descritto nell'esempio 6.4? Supporre $T_0 = 60(°F) = 520(R)$.
Risp. $\dot{W}_{perduto} = 10\,450$(Btu)/(min)

8.15. Per realizzare un certo processo è necessario effettuare un raffreddamento fino ad una temperatura di 150(R). E' stato proposto di utilizzare a tale scopo un ciclo a elio gassoso col seguente funzionamento. L'elio a 1(atm) viene compresso adiabaticamente a 5(atm); esso viene poi raffreddato con acqua a 60(°F) e inviato ad uno scambiatore di calore, dove viene raffreddato dall'elio che ritorna al compressore. Di là passa ad un espansore adiabatico che fornisce lavoro da utilizzare per contribuire in parte al funzionamento del compressore. L'elio entra quindi nel refrigeratore dove assorbe una quantità di calore sufficiente ad aumentare la sua temperatura a 140(R). Di qui ritorna al compressore attraverso lo scambiatore di calore.

Si può considerare l'elio come un gas perfetto e la sua capacità termica a pressione costante si può ritenere costante e pari a 5(Btu)/(lb mole)(R). Se le efficienze del compressore e dell'espansore sono dell'80% e se la differenza minima di temperatura nello scambiatore è 10(°F), qual è la portata di elio occorrente per realizzare nel refrigeratore un flusso termico di 100(Btu)/(min)? Qual è la potenza netta richiesta dal processo? Fare uno schema del processo e indicare le temperature nei vari punti. Qual è il coefficiente di utilizzazione del ciclo. Come si può paragonare con il coefficiente di utilizzazione di Carnot? Fare un'analisi termodinamica del processo. Supporre $T_\sigma = 60(°F)$.

Risp. $\dot{W}_{net} = 26{,}0$(HP), $\omega = 0{,}0906$, $\omega_{carnot} = 0{,}405$

Analisi termodinamica:

	%
W_{ideale}	22,2%
$W_{perduto}$, compressore	11,2%
raffreddamento	35,4%
scambiatore	4,9%
espansore	16,6%
refrigeratore	9,7%
W_{net}	100,0%

QUESITI DI RIEPILOGO RELATIVI AI CAPITOLI 5-8

Per ciascuna delle seguenti affermazioni indicare se è vera o falsa.

_______ 1. Il fattore di comprimibilità Z è sempre minore o uguale ad 1.

_______ 2. Per ogni gas reale a temperatura costante, il volume residuo $\Delta V'$ tende a zero al tendere a zero della pressione.

_______ 3. I coefficienti del viriale B, C, ecc. di una miscela gassosa sono funzioni soltanto della temperatura e della composizione.

_______ 4. L'entalpia residua e l'entropia residua di un gas reale tendono a zero al tendere a zero della pressione.

_______ 5. Le correlazioni degli stati corrispondenti a tre parametri sono più utili di quelle a due parametri perché sono valide per qualsiasi composto.

_______ 6. La curva d'inversione di un fluido reale definisce gli stati per cui il coefficiente di Joule-Thomson è zero.

_______ 7. Il secondo coefficiente del viriale B di una miscela binaria di gas è in generale calcolabile dai valori di B per i gas puri.

_______ 8. Le grandezze critiche T_c, P_c e Z_c sono costanti per un certo composto.

_______ 9. Tutti i fluidi reali diventano al limite fluidi semplici al tendere della pressione a zero.

_______10. L'equazione di Redlich-Kwong è migliore di quella di van der Waals perché le sue regole di mescolamento sono esatte.

_______11. Un sistema chiuso è un sistema a volume costante.

_______12. Un fluosistema in regime permanente è un sistema in cui le velocità di tutte le correnti si possono ritenere trascurabili.

_______13. I termini di energia potenziale gravitazionale possono essere ignorati nell'equazione dell'energia a regime, se tutte le correnti entranti e uscenti dal volume di controllo sono alla stessa quota.

_______14. Gli effetti di attrito non si possono inserire facilmente in forma esplicita nell'equazione dell'energia, perché tali effetti costituiscono una violazione del secondo principio della termodinamica.

_______15. In un processo con flusso adiabatico, l'entropia del fluido deve aumentare in seguito alle irreversibilità interne al sistema.

_______16. La temperatura di un gas che subisce un processo continuo di laminazione può aumentare o diminuire attraversando il dispositivo di strozzamento a seconda delle condizioni.

_______17. Il numero di Mach M è negativo per velocità sub-soniche.

_______18. Quando un gas perfetto viene compresso adiabaticamente e poi raffreddato fino alla temperatura iniziale, il calore ceduto nel refrigeratore è pari al lavoro fatto dal compressore. (Supporre trascurabili gli effetti dell'energia potenziale e cinetica.)

_______19. Una grandezza globale M^t di una miscela omogenea è sempre pari a $\Sigma n_i M_i$, dove n_i è il numero di moli della specie i ed M_i è la grandezza molare corrispondente di i puro.

_______20. Per $x_i \to 1$ il volume molare parziale $\bar{V}_i$ di un componente in soluzione diventa uguale a V_i, volume molare di i puro alle T e P della soluzione.

_______21. Per $P \to 0$, il rapporto f/P per un gas tende a ∞ (dove f è la fugacità).

_______22. Il coefficiente di fugacità ϕ ha le dimensioni di una pressione.

_______23. La funzione residua di Gibbs $\Delta G'$ è collegata a ϕ dalla $\Delta G' = -RT \ln \phi$.

_______24. In condizioni di equilibrio tra fasi in contatto, la fugacità di un certo componente deve essere la stessa in tutte le fasi.

_______25. Per una soluzione ideale a T e P costanti, la fugacità di un componente in soluzione è proporzionale alla sua frazione molare.

_______26. Il valore numerico di una grandezza di mescolamento dipende dallo stato standard scelto per ciascun componente della soluzione.

_______27. Il calore di mescolamento di una certa soluzione binaria a T e P costanti cresce al crescere della temperatura se la capacità termica totale della soluzione formata è maggiore della capacità termica totale dei costituenti puri della soluzione.

_______28. L'entropia di mescolamento a T e P costanti di una soluzione binaria è pari al calore di mescolamento nelle stesse condizioni diviso per la temperatura assoluta.

_______29. L'uso degli stati standard basati sulla regola di Lewis e Randall è necessariamente più realistico dell'uso degli stati standard basati sulla legge di Henry.

_______30. Una miscela di gas perfetti è una soluzione ideale.

_______31. Tutte le grandezze di mescolamento sono nulle per una soluzione ideale.

_______32. Tutte le grandezze di eccesso sono nulle per una soluzione ideale.

_______33. Il coefficiente di attività di un componente in una soluzione ideale è zero.

_______34. La curva dei punti di ebollizione di un sistema binario liquido-vapore in equilibrio rappresenta gli stati di miscele di vapori saturi.

_______35. In un azeotropo binario le curve di ebollizione e di rugiada diventano tangenti tra di loro.

_______36. Il numero di gradi di libertà di un sistema binario liquido-vapore in corrispondenza di un azeotropo è 1.

_______37. Le curve di solidificazione e di fusione sono in generale diverse in un sistema binario liquido-solido.

_______38. I coefficienti di attività in fase liquida sono per lo più minori di zero per sistemi che presentano deviazioni negative della legge di Raoult.

_______39. I coefficienti di distribuzione per sistemi liquido-vapore in equilibrio, il cui comportamento sia descritto dalla legge di Raoult, sono vere costanti indipendenti da T, da P e dalla composizione.

______40. Ci sono due reazioni indipendenti per un sistema chimicamente reattivo contenente aria (21% in moli di O_2, 79% in moli di N_2), S(s), SO_2(g) e SO_3(g).

______41. Il grado di avanzamento ϵ è una grandezza caratteristica soltanto della composizione di equilibrio di una determinata reazione chimica.

______42. $\Delta G_{T,P}$ per una reazione è zero se tutte le sostanze che partecipano alla reazione sono nei loro stati standard.

______43. $\Delta S°$ per una reazione è zero ad una temperatura per la quale $\Delta H° = \Delta G°$.

______44. La costante di equilibrio K di una reazione chimica non dipende dalla pressione.

______45. Se la variazione della funzione di Gibbs standard di una reazione è zero, la reazione è termodinamicamente impossibile.

______46. La costante dell'equilibrio chimico K cresce al crescere di T purché la variazione dell'entalpia standard della reazione $\Delta H°$ sia positiva.

______47. Ci sono due gradi di libertà in un sistema chimicamente reattivo contenente le specie gassose N_2, H_2 ed NH_3.

______48. A temperatura costante, un aumento della pressione produce un aumento nella resa di metanolo (CH_3OH) secondo la reazione fra gas ideali:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

______49. W_{ideale} è lo stesso per tutti i processi in sistemi aperti a regime che producono la stessa variazione di stato, purché la temperatura dell'ambiente sia la stessa.

______50. Il lavoro perduto è una grandezza introdotta per tener conto delle eccezioni al primo principio della termodinamica.

Risp.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
F	F	V	V	F	V	F	V	F	F	F	F	V	F	V
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
V	F	V	F	V	F	F	V	V	V	V	V	F	F	V
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
F	V	F	F	V	V	V	F	F	V	F	F	V	V	F
46	47	48	49	50										
V	F	V	V	F										

APPENDICE 1

Fattori di conversione

Per brevità, i fattori di conversione qui sotto riportati per ciascuna grandezza si riferiscono ad una singola unità SI o cgs, fondamentale o derivata. Le conversioni tra altre coppie di unità di una determinata grandezza vengono effettuate utilizzando le consuete regole di manipolazione delle unità.

Esempio. Trovare il fattore di conversione tra $(ft)^3$ e (gal).

Dai dati ricavati sotto la voce volume, si ha

$$1(m)^3 = 35{,}3147(ft)^3 = 264{,}172(gal)$$

da cui

$$1(ft)^3 = \frac{264{,}172}{35{,}3147} = 7{,}48051(gal)$$

Grandezza		Conversione
Lunghezza	1(m)	= 100(cm)
		= 3,28084(ft)
		= 39,3701(in)
Massa	1(kg)	= 10^3(g)
		= 2,20462(lb_m)
Forza	1(N)	= 1(kg)(m)/$(s)^2$
		= 10^5(dyne)
		= 0,224809(lb_f)
Pressione	1(bar)	= 10^5(kg)/(m)$(s)^2$
		= 10^5(N)/$(m)^2$
		= 10^6(dyne)/$(cm)^2$
		= 0,986923(atm)
		= 14,5038(psia)
		= 750,061(mm Hg)
Volume	$1(m)^3$	= $10^6(cm)^3$
		= 10^3(litri)
		= $35{,}3147(ft)^3$
		= 264,172(gal)
Densità	$1(g)/(cm)^3$	= 10^3(kg)/$(m)^3$
		= 10^3(g)/(litro)
		= 62,4278(lb_m)/$(ft)^3$
		= 8,34540(lb_m)/(gal)

Grandezza		Conversione
Energia	1(J)	= 1(kg)$(m)^2/(s)^2$
		= 1(N m)
		= 1(W s)
		= 10^7(dyne cm)
		= 10^7(erg)
		= 10(cm^3 bar)
		= 0,239006(cal)
		= 9,86923(cm^3 atm)
		= $5{,}12197 \times 10^{-3}$(psia)$(ft)^3$
		= 0,737562(ft lb_f)
		= $9{,}47831 \times 10^{-4}$(Btu)
Potenza	1(kW)	= 10^3(kg)$(m)^2/(s)^3$
		= 10^3(W)
		= 10^3(J)/(s)
		= 10^3(V)(A)
		= 239,006(cal)/(s)
		= 737,562(ft lb_f)/(s)
		= 56,8699(Btu)/(min)
		= 1,34102(HP)

Nota: atm ≡ atmosfera standard
cal ≡ caloria termochimica
Btu ≡ Btu delle tabelle internazionali del vapor d'acqua

APPENDICE 2

Valori della costante universale dei gas

$$R = 8{,}314(\mathrm{J})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) = 1{,}987(\mathrm{cal})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K})$$
$$= 83{,}14(\mathrm{cm^3\ bar})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K}) = 82{,}05(\mathrm{cm^3\ atm})/(\mathrm{g\ mole})(\mathrm{K})$$
$$= 0{,}7302(\mathrm{atm})(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb\ mole})(\mathrm{R}) = 10{,}73(\mathrm{psia})(\mathrm{ft})^3/(\mathrm{lb\ mole})(\mathrm{R})$$
$$= 1545(\mathrm{ft\ lb_f})/(\mathrm{lb\ mole})(\mathrm{R}) = 1{,}986(\mathrm{Btu})/(\mathrm{lb\ mole})(\mathrm{R})$$

APPENDICE 3

Grandezze critiche e fattore acentrico

Composto	T_c(K)	P_c(atm)	V_c(cm)^3/(g mole)	Z_c	ω
Argo	151	48,0	75,2	0,290	−0,002
Xeno	289,8	58,0	118,8	0,290	+0,002
Metano	190,7	45,8	99,4	0,290	0,013
Ossigeno	154,8	50,1	74,4	0,293	0,021
Azoto	126,2	33,5	90,1	0,291	0,040
Ossido di carbonio	133	34,5	93,1	0,294	0,049
Etilene	283,1	50,5	124	0,270	0,085
Acido solfidrico	373,6	88,9	98	0,284	0,100
Propano	369,9	42,0	200	0,277	0,152
Acetilene	309,5	61,6	113	0,274	0,190
Cicloesano	553,2	40	308	0,271	0,209
Benzolo	562,1	48,6	260	0,274	0,211
Anidride carbonica	304,2	72,9	94,0	0,274	0,225
Ammoniaca	405,6	112,5	72,5	0,245	0,250
n-pentano	469,5	33,3	311	0,269	0,252
n-esano	507,3	29,9	368	0,264	0,298
Acetone	509,1	47	211	0,237	0,318
Acqua	647,3	218,0	56,8	0,233	0,344
n-eptano	540,3	27,0	426	0,259	0,349
n-ottano	568,6	24,6	486	0,256	0,398
Metanolo	513,2	78,5	118	0,220	0,556
Etanolo	516,3	63,0	167	0,248	0,635

Indice analitico

Una collana nuova
per una nuova didattica
tecnico-scientifica
In ogni volume
la teoria, le applicazioni
e centinaia di esercizi
risolti e da svolgere

SCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHA

Seymour Lipschutz
CALCOLO DELLE PROBABILITA'
Pagg. 154

L'importanza delle teorie della probabilità nei tempi recenti è cresciuta enormemente. Le nozioni della probabilità e della statistica, disciplina gemella, sono presenti in quasi tutte le scienze; ad esempio in fisica, chimica, biologia, medicina, psicologia, sociologia, scienze politiche, pedagogia, economia, scienze amministrative, ricerca operativa e in tutti i campi dell'ingegneria. Questo libro è concepito per un corso introduttivo di teoria delle probabilità; non si richiede altro che la conoscenza dell'algebra delle scuole superiori.
Esso può fungere da libro di testo per un tale corso ovvero per integrare qualsiasi altro testo analogo. Può costituire anche un utile complemento per i testi ed i corsi di statistica. Inoltre, avendo una sua completezza ed autonomia, questo libro può essere facilmente utilizzato per lo studio autodidattico.
Ciascun capitolo inizia con chiare enunciazioni delle definizioni, dei principi e dei teoremi rilevanti, presentati insieme ad altro materiale illustrativo e descrittivo. Seguono serie di problemi risolti e supplementari, di difficoltà crescente.
I problemi risolti servono ad illustrare e ad ampliare la teoria, a mettere a fuoco quei punti delicati il cui mancato approfondimento rende insicuro lo studente, e a ripetere i principi fondamentali, condizione essenziale di un efficace insegnamento. I problemi risolti comprendono dimostrazioni della maggior parte dei teoremi. I problemi supplementari servono da ripasso completo della materia di ciascun capitolo.

Teoria degli insiemi - Tecniche del calcolo combinatorio - Introduzione alla probabilità - Probabilità condizionata e indipendenza - Variabili casuali - Distribuzione binomiale, normale e di Poisson - Catene di Markov.

Murray R. Spiegel
STATISTICA
Pagg. 358

In biologia, chimica, comunicazioni, economia, elettronica, medicina, fisica, scienze politiche, psicologia, sociologia, ingegneria, ed in numerosi altri campi, la statistica ha ormai un posto di primo rilievo.
In questo libro l'Autore presenta i principi generali della statistica che possono essere utili ad un numero veramente molto ampio di studenti e di ricercatori, senza riguardo al loro campo di specializzazione.
Le conoscenze matematiche necessarie per la comprensione del testo sono elementari e sono costituite dall'aritmetica di base e dall'algebra. Ciò rende il volume ampiamente accessibile e lo trasforma in uno strumento fondamentale di conoscenza in tutte le facoltà universitarie e nell'addestramento aziendale.

Variabili e grafici - Distribuzioni di frequenze - Media, mediana, moda e altri indici di posizione - Lo scarto quadratico medio ed altre misure di dispersione - Momenti, asimmetria e curtosi - Teoria elementare della probabilità - La distribuzione binomiale, normale e di Poisson - Teoria dei campioni - Teoria della stima - Teoria delle decisioni statistiche, test di significatività e test di ipotesi - Teoria dei piccoli campioni - Test del chi-quadrato - L'interpolazione ed il metodo dei minimi quadrati - Teoria della correlazione - Correlazione multipla e parziale - Analisi delle serie temporali - Numeri indici.

Murray R. Spiegel
VARIABILI COMPLESSE
Pagg. 320

La denominazione variabili complesse sintetizza, per brevità, la teoria delle funzioni di variabile complessa che è una delle branche della matematica più interessanti e più diffuse.
È divenuta assai nota nel XIX secolo grazie all'apporto di Cauchy, Riemann, Weierstrass, Gauss e altri grandi matematici. Oggi tutti riconoscono che le variabili complesse sono una parte molto importante di quel supporto matematico indispensabile agli ingegneri, ai fisici, agli stessi matematici ed agli scienziati in genere.
Dal punto di vista teorico ciò è dovuto al fatto che molti concetti matematici diventano più chiari e compiuti quando vengono esaminati sotto la luce della teoria delle variabili complesse. Dal punto di vista delle applicazioni, invece, la teoria acquista un valore molto grande nella soluzione dei problemi di termodinamica, teoria dei potenziali, meccanica dei fluidi, elettromagnetismo, aerodinamica, elasticità ed in molti altri campi della scienza e dell'ingegneria.
Gli argomenti trattati includono l'algebra e la geometria dei numeri complessi, il calcolo differenziale e integrale nel campo complesso, le serie, comprese quelle di Taylor e Laurent, la teoria dei residui con applicazioni al calcolo degli integrali e delle serie e la rappresentazione conforme con le applicazioni tratte dai vari campi.

Numeri complessi - Funzioni, limiti e continuità - Derivazione complessa e teorema di Cauchy - Formule integrali di Cauchy e teoremi connessi - Le serie - Serie di Taylor e di Laurent - Teorema dei residui - Calcolo di integrali e di serie - Rappresentazione conforme - Applicazioni fisiche della rappresentazione conforme - Argomenti particolari.

Murray R. Spiegel
MECCANICA RAZIONALE
Pagg. 368

Scopo di questo volume è di presentare la meccanica newtoniana e le sue applicazioni. Il libro può essere usato sia come complemento di un qualsiasi testo tradizionale sia come libro di testo per un corso regolare di meccanica. La sua consultazione ed il suo studio si rivelano fondamentali per gli studenti che seguono i corsi di fisica, ingegneria, matematica, astronomia, meccanica celeste, aerodinamica ed in genere in ogni campo che richieda la conoscenza dei principi fondamentali della meccanica. Gli argomenti trattati includono la dinamica e la statica del punto materiale, di sistemi di punti materiali e dei corpi rigidi. Fin dall'inizio del testo vengono introdotti metodi vettoriali che si prestano immediatamente ad una notazione concisa e ad interpretazioni geometriche e fisiche.

Vettori, velocità ed accelerazione - Le leggi del moto di Newton. Lavoro, energia e quantità di moto - Il moto in un campo uniforme - Caduta dei gravi e proiettili - L'oscillatore armonico semplice e il pendolo semplice - Forze centrali e moto dei pianeti - Sistemi di coordinate in moto - Sistemi di particelle - Applicazioni ai sistemi vibranti, razzi e agli urti - Moto piano dei corpi rigidi - Moto nello spazio di corpi rigidi - Le equazioni di Lagrange - Teoria hamiltoniana.

SCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHA SCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHA

Murray R. Spiegel
ANALISI MATEMATICA
Pagg. 384

Il volume compendia un trattato tradizionale di analisi che copre un vasto campo di argomenti; infatti vengono presentati il calcolo differenziale ed integrale per funzioni di una o più variabili, il calcolo vettoriale e teorie più avanzate quali le serie, gli integrali impropri, le funzioni beta e gamma, le funzioni di variabile complessa.
L'esposizione è quella ormai conosciuta di tutti i volumi della collana Schaum, e cioè: di ogni tema viene dapprima presentata la teoria generale con esempi di applicazione, seguono poi numerosi esercizi risolti e infine vengono proposti esercizi e problemi da risolvere che illustrano in maniera molto semplice le applicazioni della matematica ai vari campi della fisica e dell'ingegneria.

Numeri - Funzioni, limiti e continuità - Successioni - Derivate - Integrali - Derivate parziali - Vettori - Applicazioni delle derivate parziali - Integrali multipli - Integrali curvilinei, di superficie e teoremi integrali - Serie - Integrali impropri - Funzioni gamma e beta - Serie di Fourier - Integrali di Fourier - Integrali ellittici - Funzioni di variabile complessa.

Frank Ayres Jr.
CALCOLO DIFFERENZIALE ED INTEGRALE
Pagg. 348

Questa opera risulterà utile agli studenti delle facoltà scientifiche nelle quali l'analisi è un insegnamento fondamentale e in particolare ad ingegneria, dove gli studenti hanno la necessità di disporre di una concisa, ma chiara rassegna dei fondamenti della teoria e di svolgere gli esercizi ad essa relativi.
All'inizio di ogni capitolo sono enunciati i principi, le definizioni ed i teoremi ad esso pertinenti. Seguono poi numerosi esempi e problemi risolti che sono stati scelti non solo per ampliare la teoria, ma anche per addestrare lo studente alla formulazione e alla risoluzione dei problemi stessi ed inoltre per fornire la necessaria ripetizione dei principi di base, in modo da consentire all'allievo un rapido e sicuro apprendimento. Ciò è utile anche al fine di anticipare le difficoltà che normalmente mettono in imbarazzo il principiante e per illustrare la grande varietà di applicazioni dell'analisi. Tra i problemi risolti vengono incluse numerose dimostrazioni di teoremi e di risultati fondamentali.

Variabili e funzioni - Limiti - Continuità - Derivazione di funzioni - Tangenti e normali - Massimi e minimi - Moto rettilineo e moto circolare - Velocità collegate - Rappresentazione parametrica di curve - Vettori - Moto curvilineo - Coordinate polari - Forme indeterminate - Differenziali - Formule fondamentali di integrazione - Applicazioni degli integrali indefiniti - L'integrale definito - Aree piane mediante integrazione - Volume dei solidi - Baricentri - Momenti di inerzia - Pressione nei fluidi - Lavoro - Lunghezza di un arco - Area di una superficie di rotazione - Integrali impropri - Successioni e serie - Criteri di convergenza e divergenza per le serie - Operazioni con le serie - Serie di potenze - Sviluppo in serie delle funzioni - Integrazione approssimata - Derivate parziali - Differenziali totali e derivate totali - Derivazione ed integrazione di vettori - Integrali doppi e multipli - Masse con densità variabile - Equazioni differenziali.

Murray R. Spiegel
ANALISI DI FOURIER
Pagg. 192

Nei primi anni del XIX secolo il matematico francese J. B. J. Fourier fu condotto dalle sue ricerche sulla conduzione del calore alla scoperta di certe serie trigonometriche che ora portano il suo nome. Da allora le serie di Fourier, e le lord generalizzazioni agli integrali di Fourier ed alle serie ortogonali, sono divenute parte essenziale della formazione di scienziati, ingegneri e matematici, sia da un punto di vista applicativo che teorico.
Lo scopo di questo libro è di presentare i concetti fondamentali e le applicazioni delle serie di Fourier, degli integrali di Fourier e delle funzioni ortogonali (funzioni di Bessel, Legendre, Hermite e Laguerre, ecc.). Il libro è strutturato in modo da poter essere usato sia come testo per un corso dedicato all'Analisi di Fourier, sia come ricca integrazione dei testi abituali. Esso sarà molto utile a coloro che affrontano corsi di ingegneria, scienze o matematica, nei quali questi importanti metodi vengono usati con frequenza. È inoltre utile come libro di consultazione per i ricercatori che utilizzano i metodi di Fourier o per gli autodidatti interessati all'argomento.

Prefazione - Problemi di contorno - Serie di Fourier ed applicazioni - Funzioni ortogonali - Funzioni Gamma, Beta ed altre funzioni speciali - Integrali di Fourier ed applicazioni - Funzioni di Bessel ed applicazioni - Funzioni di Legendre ed applicazioni - Polinomi di Hermite e Laguerre, ed altri polinomi ortogonali - Appendici: unicità delle soluzioni, speciali serie di Fourier, speciali trasformate di Fourier, tavole dei valori di $J_0(x)$ e $J_1(x)$, zeri delle funzioni di Bessel.

Murray R. Spiegel
TRASFORMATE DI LAPLACE
Pagg. 262

La trasformazione di Laplace, introdotta da Pierre Simon de Laplace nel 1773, è un importante strumento dell'analisi matematica. Basti pensare che un'equazione differenziale si può trasformare in un'equazione algebrica. Ciò permette di risolvere tali equazioni in maniera agevole.
Si capisce quindi quanto le trasformate e le antitrasformate di Laplace siano utili nel risolvere equazioni differenziali ordinarie e a derivate parziali, nonché equazioni integrali, equazioni alle differenze e problemi dei valori al contorno, insomma nel risolvere matematicamente moltissimi problemi fisici.
La conoscenza di questa parte dell'analisi è indispensabile per l'ingegnere e per il fisico, in particolare nelle tecniche elettronica e di regolazione automatica, ed è di grande interesse teorico per il matematico.
Il presente volume può essere usato sia come testo base per un corso sull'argomento, sia come complemento ai testi in circolazione. Ogni capitolo inizia con una esposizione di definizioni, principi e teoremi, corredati da esempi e con riferimento diretto alle applicazioni. Seguono gruppi di problemi risolti che illustrano e ampliano la teoria. I numerosi problemi supplementari, con la relativa risposta, forniscono, capitolo per capitolo, una completa rassegna sull'argomento trattato.

La trasformata di Laplace - L'antitrasformata di Laplace - Applicazioni alle equazioni differenziali - Applicazioni alle equazioni integrali e alle differenze - La teoria delle variabili complesse - Serie e integrali di Fourier - La formula di inversione complessa - Applicazioni ai problemi dei valori al contorno - Appendici: Tavola delle proprietà generali delle trasformate di Laplace - Tavole di funzioni speciali - Tavola di particolari trasformate di Laplace.

SCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHA SCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHAUMSCHA

W. G. McLean, E. W. Nelson

MECCANICA APPLICATA

Pagg. 356

Il volume si propone di integrare i testi comunemente adottati di Meccanica applicata alle macchine e alla Scienza delle costruzioni, e di fornire agli studenti, soprattutto di ingegneria, insieme ad una esposizione della teoria, una larga messe di problemi risolti.
L'opera è preziosa per chiunque intenda acquistare dimestichezza ed esperienza in questo ramo importante dell'ingegneria.
Gli autori hanno fatto ricorso ai più adeguati strumenti matematici oggi accessibili a studenti con livello di cultura universitario. Così si è introdotto l'uso dei vettori laddove ciò rendeva più semplice ed elegante sia la trattazione teorica che quella pratica.
La struttura dei capitoli corrisponde a quella degli altri volumi della collana Schaum. Si inizia con l'esposizione di definizioni, principi e teoremi; seguono un buon numero di problemi risolti che illustrano e ampliano i concetti teorici dando la dimostrazione dei teoremi, suggeriscono metodi di analisi e forniscono esempi pratici di come si applicano i principi di base; infine i problemi supplementari (dei quali si dà la soluzione) costituiscono una rassegna completa degli argomenti trattati in ciascun capitolo.

Vettori - Operazioni con le forze - Risultanti di sistemi di forze complanari - Risultanti di sistemi di forze nello spazio - Equilibrio di sistemi di forze complanari - Travature reticolari e cavi flessibili - Equilibrio di sistemi di forze nello spazio - Attrito - Momenti statici e baricentri - Cinematica del punto materiale - Dinamica del punto materiale - Cinematica di un corpo rigido in moto piano - Dinamica di un corpo rigido in traslazione - Momenti d'inerzia di area - Momenti d'inerzia di massa - Dinamica di un corpo rigido in rotazione - Dinamica di un corpo rigido in moto piano - Lavoro ed energia - Quantità di moto e impulso - Vibrazioni meccaniche - Travi e principio dei lavori virtuali.

William W. Seto

SISTEMI VIBRANTI

Pagg. 200

Il volume si propone principalmente di completare i testi usuali sulle vibrazioni meccaniche elementari, inoltre la presentazione della teoria e dei principi fondamentali è sufficientemente completa da poter servire validamente come libro di testo.
La varietà della materia trattata permetterà agli studenti universitari che seguono corsi complementari sulle vibrazioni di servirsi specialmente degli ultimi capitoli. Il volume potrà essere utile anche agli ingegneri che per motivi professionali si trovino a dover affrontare problemi concreti in questo ramo.
Nel volume si dà particolare importanza ai principi, a cui seguono discussioni e problemi che toccano diversi aspetti e applicazioni delle vibrazioni meccaniche. La materia è divisa in capitoli che coprono campi ben precisi della teoria e dello studio. Ogni capitolo contiene una prima parte dedicata alle definizioni, ai principi e ai teoremi. A questo seguono problemi risolti e problemi supplementari.
I problemi risolti illustrano e ampliano la teoria, espongono metodi d'analisi, forniscono esempi pratici e mettono in luce quei punti fondamentali che danno la possibilità allo studente di applicare i principi di base con correttezza e sicurezza.
Nei problemi risolti si trovano anche numerose dimostrazioni di teoremi e deduzioni fondamentali.
È stata trattata una materia parecchio più vasta di quanto accade nella maggior parte dei corsi elementari. Ciò al fine di rendere il volume più adatto a fornire un testo di riferimento e a stimolare l'interesse ad approfondire i singoli temi.

Sistemi a un solo grado di libertà - Due gradi di libertà - Più gradi di libertà - Vibrazioni torsionali - Vibrazioni nei mezzi continui - Vibrazioni non lineari - Analogie elettriche - Il calcolatore analogico - Vibrazioni e suono.

Francis Scheid

ANALISI NUMERICA

Pagg. 422

L'analisi numerica si occupa di sviluppare dei metodi di calcolo che portino a risultati numerici richiesti partendo da dati numerici assegnati. Essa fa parte, quindi, della elaborazione dell'informazione. I dati sono l'informazione d'ingresso, il metodo di calcolo è detto l'algoritmo e i risultati richiesti sono l'informazione d'uscita. Punto fondamentale è la ricerca di volta in volta dell'algoritmo più adatto per velocità e precisione. Sebbene essa sia una matematica rivolta alle applicazioni ha alla base l'analisi pura. È interessante vedere quindi come i due aspetti della matematica, quello astratto e quello applicativo, spesso si compenetrino e si completino l'un l'altro. Nel nostro tempo poi la diffusione degli elaboratori elettronici ha permesso di sviluppare metodi numerici sempre più sofisticati. Questo è un libro fondamentale per il matematico, in particolare per l'analista numerico, tuttavia è di valido aiuto agli studenti di ingegneria e di scienze interessati ai metodi numerici.

Che cosa è l'analisi numerica? - Il polinomio interpolatore - Differenze finite - Polinomi fattoriali - Sommazione - La formula di Newton - Operatori e polinomi interpolatori - Punti non equidistanti - Differenze divise - Polinomi osculatori - Il polinomio di Taylor - Interpolazione ed estrapolazione - Derivazione numerica - Integrazione numerica - Integrazione gaussiana - Integrali singolari - Somme e serie - Equazioni alle differenze - Equazioni differenziali - Problemi differenziali di ordine superiore - Approssimazione polinomiale: minimi quadrati, min-max - Approssimazione mediante funzioni razionali - Approssimazione trigonometrica - Algebra non lineare - Sistemi lineari - Programmazione lineare - Sistemi sovradeterminati - Problemi ai limiti - Metodi Montecarlo.

Seymour Lipschutz

ALGEBRA LINEARE

Pagg. 334

L'algebra lineare è diventata, in questi ultimi anni, una parte essenziale di quella matematica di base richiesta ai matematici stessi, agli ingegneri, ai fisici ed agli studiosi in genere. Tale requisito riflette l'importanza della materia e le sue vaste applicazioni. Questo libro può essere usato tanto come testo base che come utile complemento ai testi correnti sull'argomento. In esso viene presentata una introduzione alla materia che risulterà di valido aiuto a tutti i lettori indipendentemente dai loro campi di specializzazione. Nel volume è stata inclusa una grande varietà di argomenti che sono solitamente trattati nei primi anni di corso di molte facoltà scientifiche. Ciò è stato fatto per rendere il libro molto più flessibile e per fornire un utile testo di consultazione. Ogni capitolo inizia con le enunciazioni di definizioni, principi e teoremi insieme a molto materiale illustrativo e descrittivo. Seguono poi numerosi problemi ed esercizi svolti e da risolvere di difficoltà graduale. I problemi risolti servono a illustrare e ampliare la teoria ed a fornire una ripetizione dei principi di base essenziali per un valido apprendimento e inoltre contengono numerose dimostrazioni dei teoremi enunciati. I problemi supplementari servono come ripasso dell'argomento svolto nel capitolo.

Vettori in R^n e C^n - Equazioni lineari - Matrici - Spazi e sottospazi vettoriali - Base e dimensione - Applicazioni lineari - Matrici e operatori lineari - Determinanti - Autovalori e autovettori - Forme canoniche - Funzionali lineari e lo spazio duale - Forme bilineari, quadratiche e hermitiane - Spazio di prodotto scalare - Insiemi e relazioni - Strutture algebriche - Polinomi su un campo.

Volumi pubblicati

	Autore	Titolo
1	Ayres	CALCOLO DIFFERENZIALE E INTEGRALE
2	Edminister	CIRCUITI ELETTRICI
3	Ayres	EQUAZIONI DIFFERENZIALI
4	Spiegel	STATISTICA
5	Rosenberg	CHIMICA GENERALE
6	Spiegel	MECCANICA RAZIONALE
7	Di Stefano-Stubberud-Williams	REGOLAZIONE AUTOMATICA
8	Spiegel	ANALISI MATEMATICA
9	Ayres	MATRICI
10	Spiegel	MANUALE DI MATEMATICA
11	Lowenberg	CIRCUITI ELETTRONICI
12	Mendelson	ALGEBRA DI BOOLE
13	Spiegel	ANALISI VETTORIALE
14	Scheid	ANALISI NUMERICA
15	Spiegel	VARIABILI COMPLESSE
16	Lipschutz	CALCOLO DELLE PROBABILITA'
17	Abbott-Van Ness	TERMODINAMICA
18	Lipschutz	ALGEBRA LINEARE
19	Hughes-Gaylord	EQUAZIONI PER L'INGEGNERIA
20	McLean-Nelson	MECCANICA APPLICATA
21	Cashin-Lerner	RAGIONERIA 1
22	Seto	SISTEMI VIBRANTI
23	Stansfield	GENETICA
24	Giles	MECCANICA DEI FLUIDI E IDRAULICA
25	Tuma	ANALISI DELLE STRUTTURE
26	Spiegel	ANALISI DI FOURIER
27	Spiegel	TRASFORMATE DI LAPLACE
28	Nash	RESISTENZA DEI MATERIALI
29	Mase	MECCANICA DEI CONTINUI
30	Salvatore	MICROECONOMIA
31	Ayres	MATEMATICA GENERALE
32	Diulio	MACROECONOMIA
33	Van der Merwe	FISICA GENERALE

Volumi di prossima pubblicazione

Autore	Titolo
Hecht	OTTICA
Cashin-Lerner	RAGIONERIA 2
Seto	ACUSTICA

ETAS LIBRI   Via Mecenate 87/6   20138 Milano   L. 7.500

010176